



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

|   |           |  |
|---|-----------|--|
| <b>(51) Classification internationale des brevets<sup>6</sup> :</b><br><b>A61K 7/13</b>   | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/20234</b><br><b>(43) Date de publication internationale:</b> 29 avril 1999 (29.04.99)   |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/02144<br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 7 octobre 1998 (07.10.98)<br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>97/13242 22 octobre 1997 (22.10.97) FR<br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).<br><b>(72) Inventeurs; et</b><br><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> LANG, Gérard [FR/FR]; 388, chemin des Goulis, F-40400 Begaar (FR). AUDOUSSET, Marie-Pascale [FR/FR]; 1, allée Louis Juvet, F-92600 Asnières (FR).<br><b>(74) Mandataire:</b> MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).   |           | <b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| <b>(54) Title:</b> DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES AND DYEING METHOD USING SAME<br><b>(54) Titre:</b> COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION<br><b>(57) Abstract</b><br>The invention concerns a ready-to-use composition for dyeing keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as hair comprising, in an appropriate dyeing medium, at least a cationic direct dye, and at least an auto-oxidizable dye, and the dyeing method using said composition.<br><b>(57) Abrégé</b><br>L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique, et au moins un colorant auto-oxydable, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition. |           |  |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   |    |  | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | ML | Mali                                     | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MN | Mongolie                                 | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MR | Mauritanie                               | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MW | Malawi                                   | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | MX | Mexique                                  | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NE | Niger                                    | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NL | Pays-Bas                                 | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NO | Norvège                                  | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | NZ | Nouvelle-Zélande                         |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakstan                                     | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SE | Suède                                    |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   | SG | Singapour                                |    |                       |

## COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique, et au moins un colorant auto-oxydable, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des colorants auto-oxydables tels que des dérivés benzéniques comportant au moins trois groupements hydroxyle et/ou amino et des dérivés indoliques, tels que le 5,6-dihydroxy indole. Ces colorants auto-oxydables ont la particularité de pouvoir  
15 s'oxyder sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air, pour donner naissance à des molécules colorées et colorantes. Cependant les colorations obtenues en mettant en œuvre ces colorants ne sont pas toujours satisfaisantes notamment du point de vue de leur puissance et de leur chromaticité.

20 Il est également connu de teindre les fibres kératiniques avec des colorants directs et en particulier avec des colorant directs cationiques. Les colorants directs ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampooings.

25

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles compositions pour la teinture des fibres kératiniques capables de conduire à des colorations puissantes, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant au moins un  
30 colorant direct cationique, et au moins un colorant auto-oxydable.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins un colorant direct cationique,
- au moins un colorant auto-oxydable.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes, chromatiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

Le ou les colorants directs cationiques pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont de préférence choisis parmi les amino-anthraquinoniques cationiques, les mono- ou di-azoïques cationiques, les naphtoquinones cationiques.

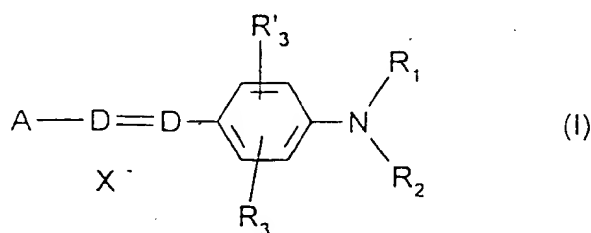
A titre de d'exemple, on peut notamment citer le chlorure de [8-[(p-aminophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]triméthylammonium (également appelé Basic Brown 16 ou Arianor Mahogany 306002 dans le Color Index), le chlorure de 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphtalényl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium (également dénommé Basic Blue 99 ou Arianor Steel Blue 306004 dans le Color Index), le chlorure de 7-hydroxy-8-[(2-méthoxyphényl)azo]-N,N,N-triméthyl-2-naphtalénaminium (également appelé le Basic Red 76 ou Arianor Madder Red dans le Color Index), le chlorure de [8-[(4-amino-2-nitrophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]triméthyl-

ammonium (également appelé Basic Brown 17 ou Arianor Sienna Brown 306001 dans le Color Index) et le chlorure de 3-[(4,5-dihydro-3-méthyl-5-oxo-1-phényl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium (également appelé Basic Yellow 57 ou Arianor Straw Yellow 306005 dans le Color Index).

5

Le ou les colorants directs cationiques peuvent également être choisis parmi :

a) les composés de formule (I) suivante :



10

dans laquelle :

D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

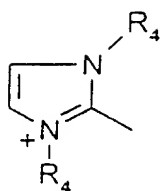
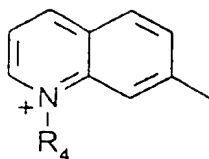
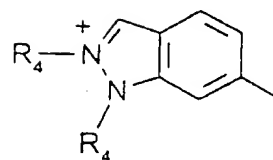
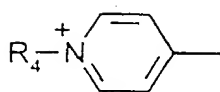
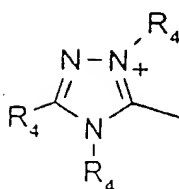
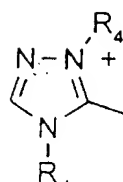
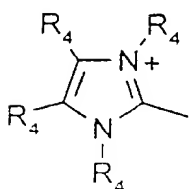
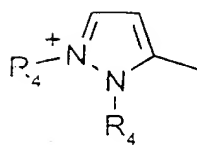
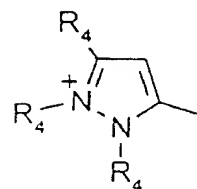
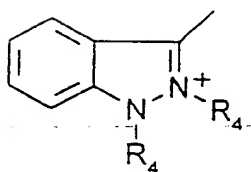
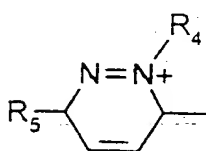
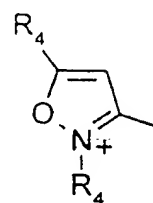
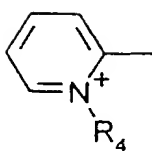
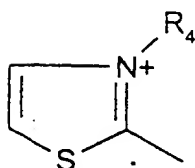
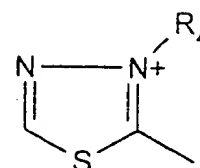
15  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou - $\text{NH}_2$  ; ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ; un radical 4'-aminophényle,

20

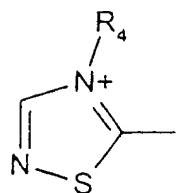
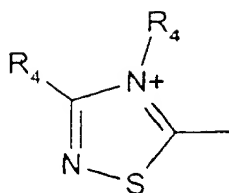
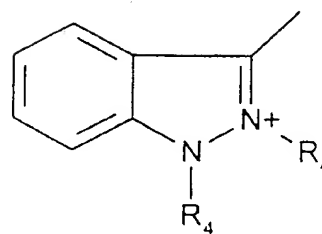
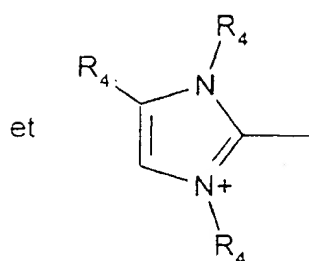
$\text{R}_3$  et  $\text{R}'_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou acétyloxy,

25  $\text{X}^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>A<sub>3</sub>A<sub>4</sub>A<sub>5</sub>A<sub>6</sub>A<sub>7</sub>A<sub>8</sub>A<sub>9</sub>A<sub>10</sub>A<sub>11</sub>A<sub>12</sub>A<sub>13</sub>A<sub>14</sub>A<sub>15</sub>

10

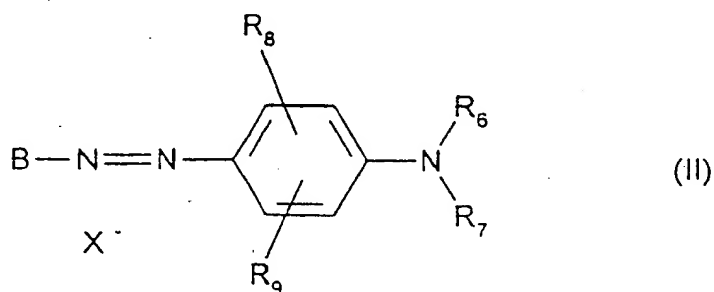
A<sub>16</sub>A<sub>17</sub>A<sub>18</sub>A<sub>19</sub>

5

dans lesquelles R<sub>4</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R<sub>5</sub> représente un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A<sub>4</sub> ou A<sub>13</sub> et que R<sub>3</sub> est différent d'un radical alcoxy, alors R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

10

b) les composés de formule (II) suivante :



(II)

15

dans laquelle :

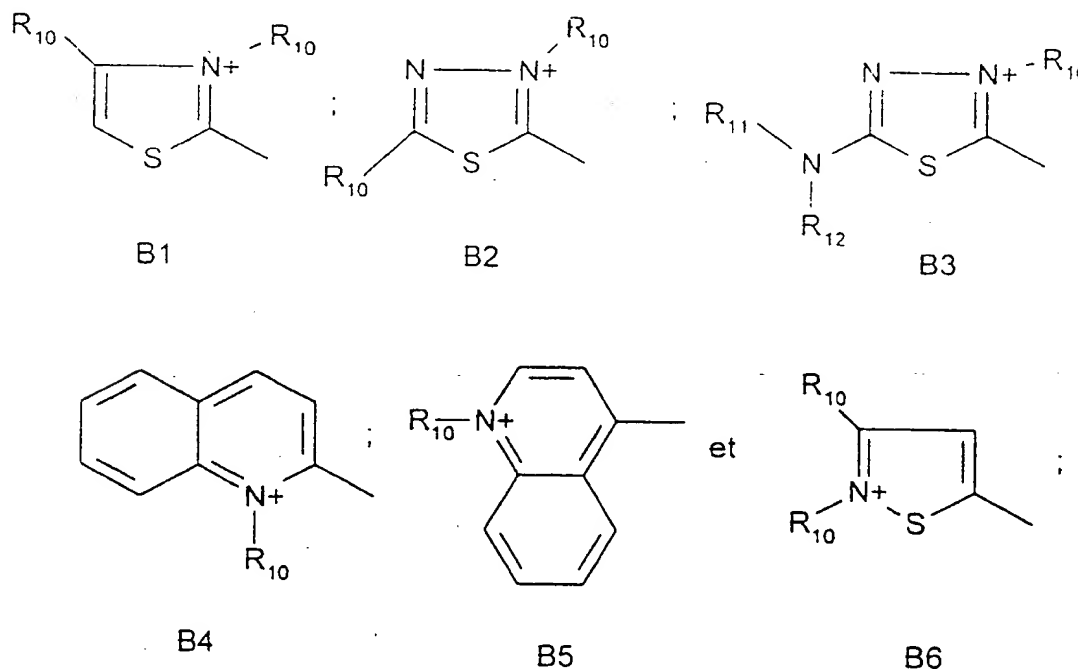
R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

$R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_6$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical -CN,

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

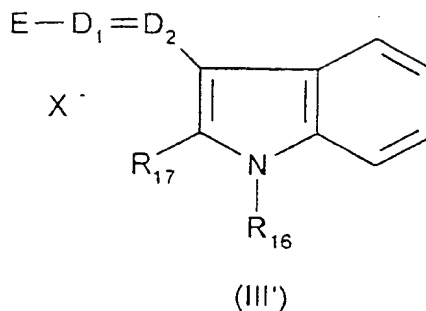
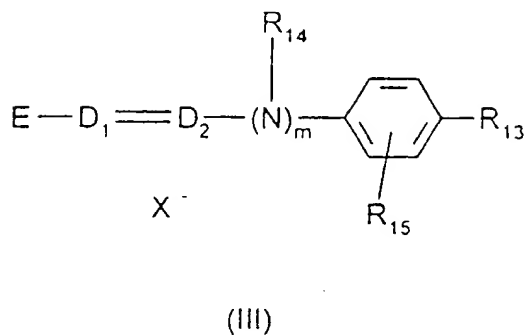
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;



c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



dans lesquelles :

$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

$R_{16}$  et  $R_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

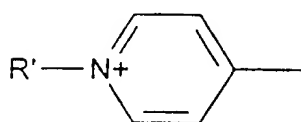
$D_1$  et  $D_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

$m = 0$  ou  $1$ ,

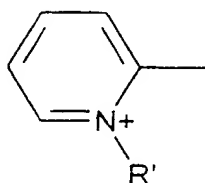
étant entendu que lorsque  $R_{13}$  représente un groupement amino non substitué, alors  $D_1$  et  $D_2$  représentent simultanément un groupement -CH et  $m = 0$ ,

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

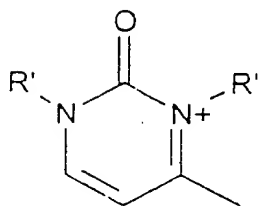
5 E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



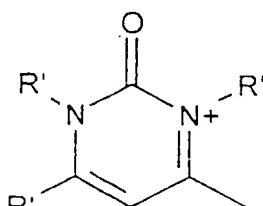
E1



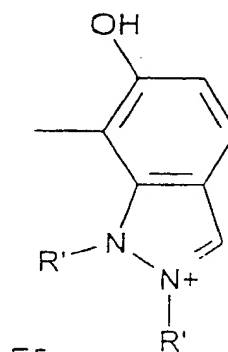
E2



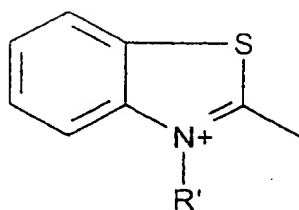
E3



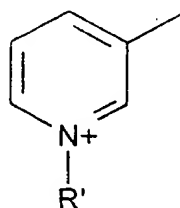
E4



E5

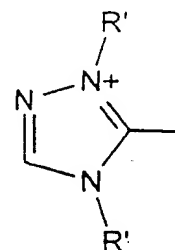


E6



E7

et

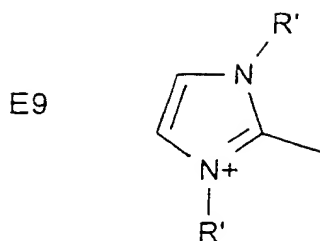


E8

dans lesquelles  $R'$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;

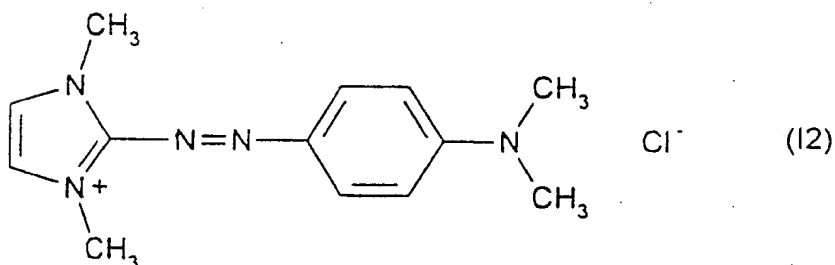
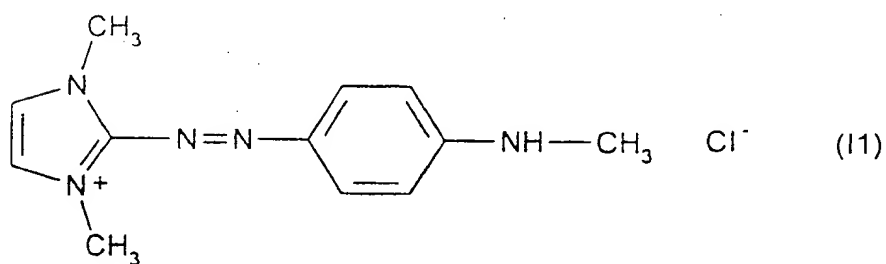
lorsque  $m = 0$  et que  $D_1$  représente un atome d'azote, alors E peut également

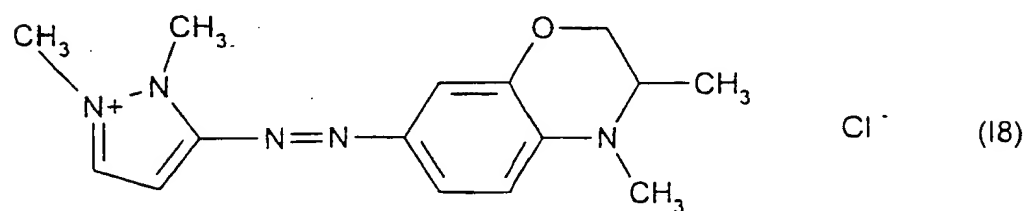
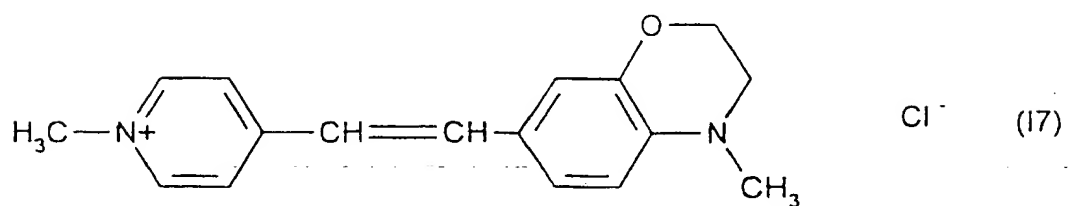
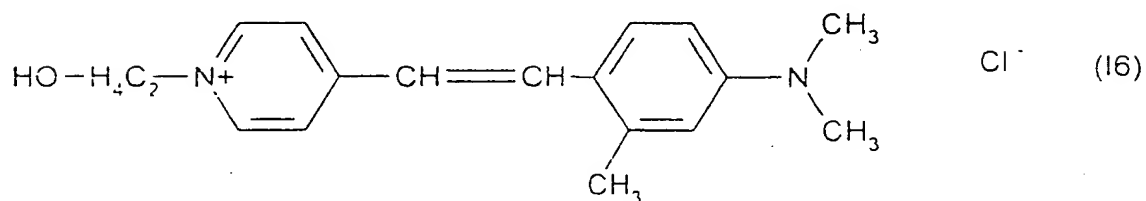
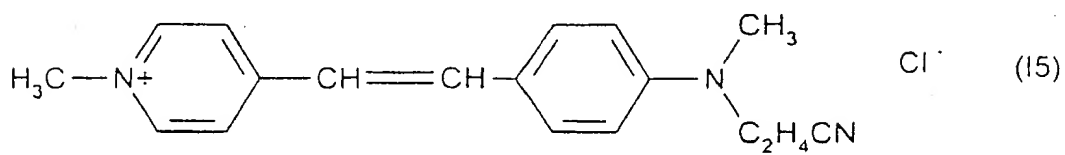
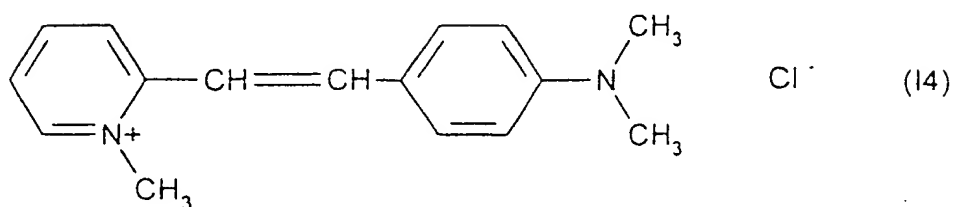
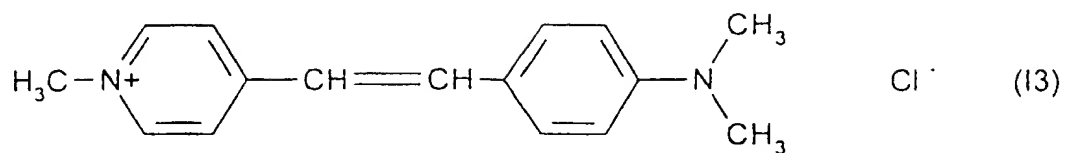
15 désigner un groupement de structure E9 suivante :

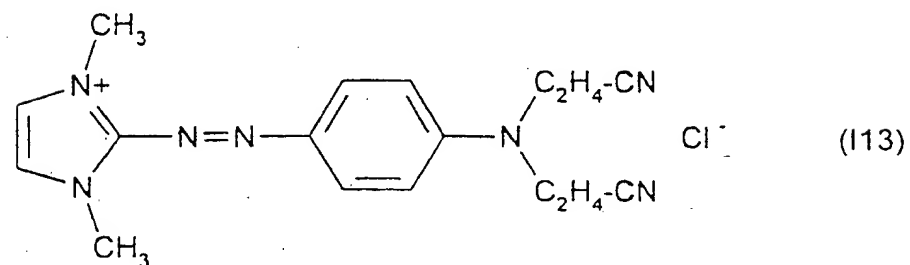
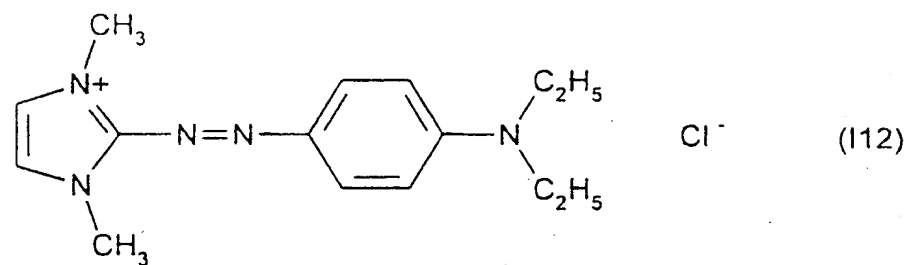
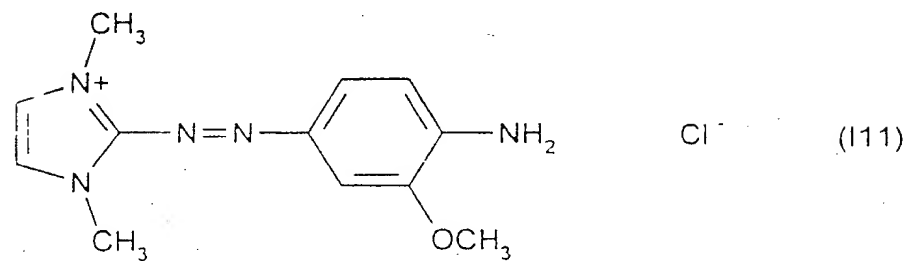
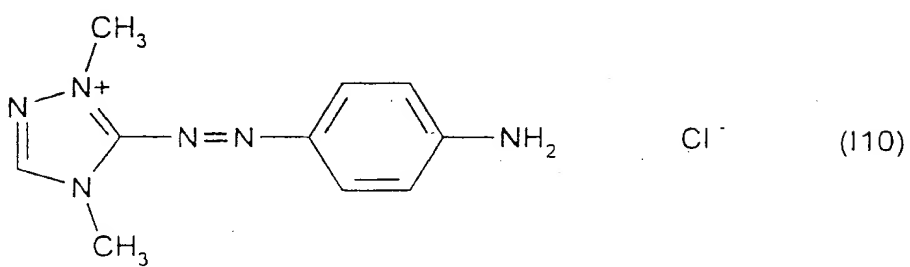
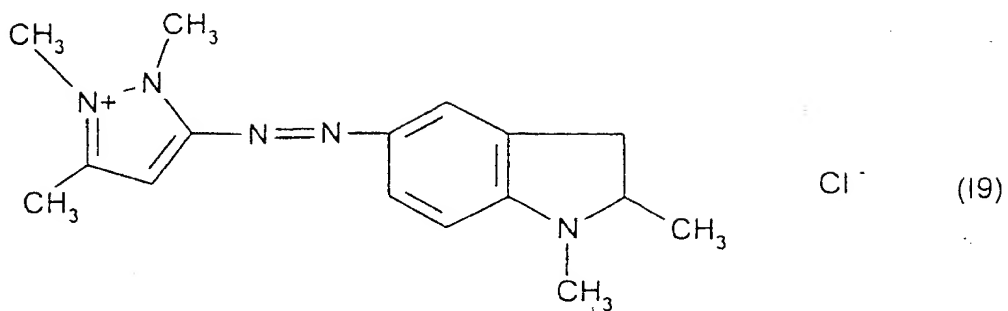


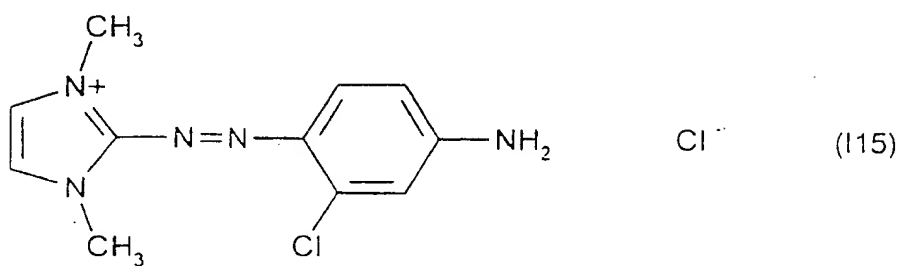
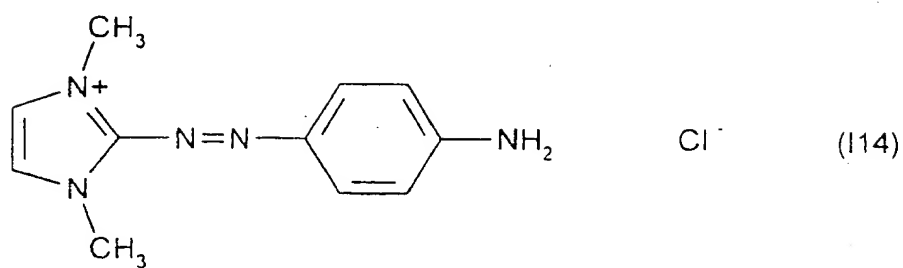
dans laquelle R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 5 Les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) et (III') utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.
- 10 Parmi les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I52) suivantes :

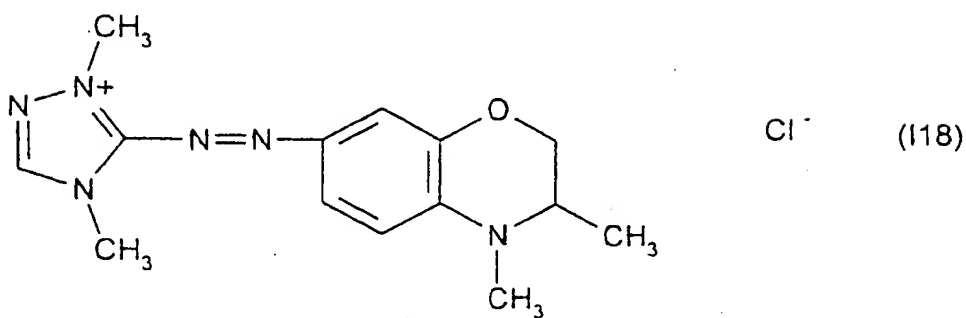
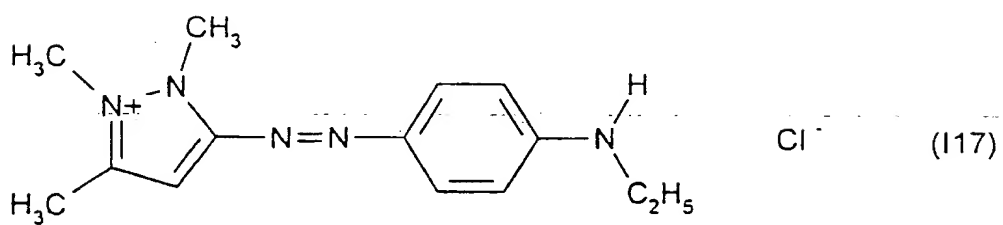
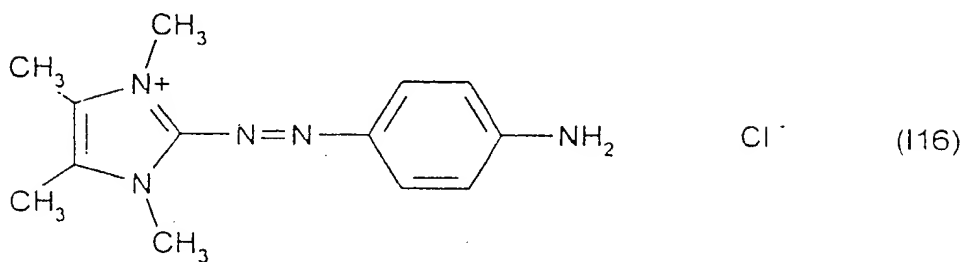




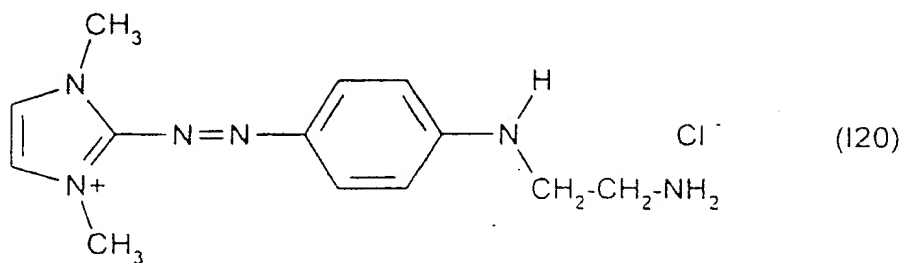
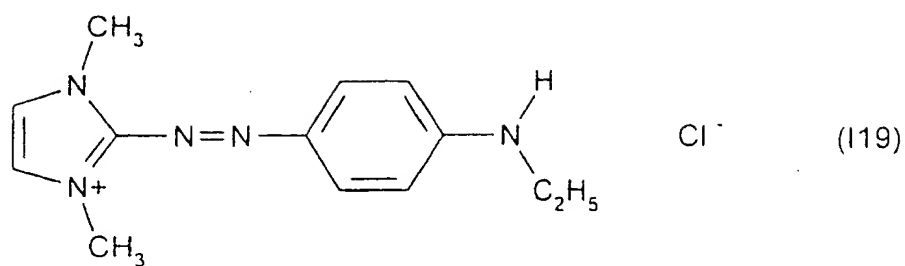




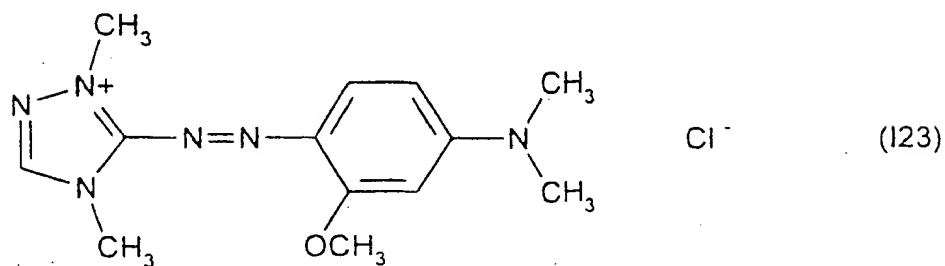
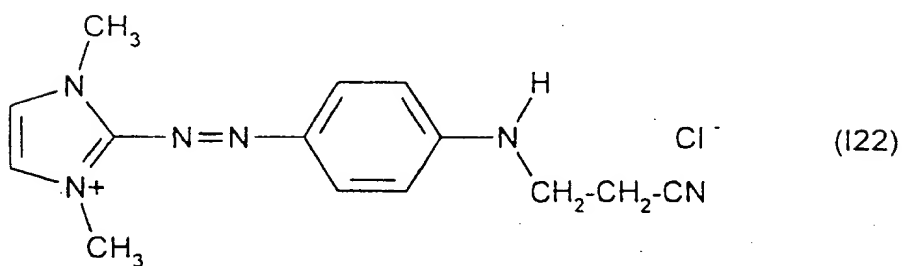
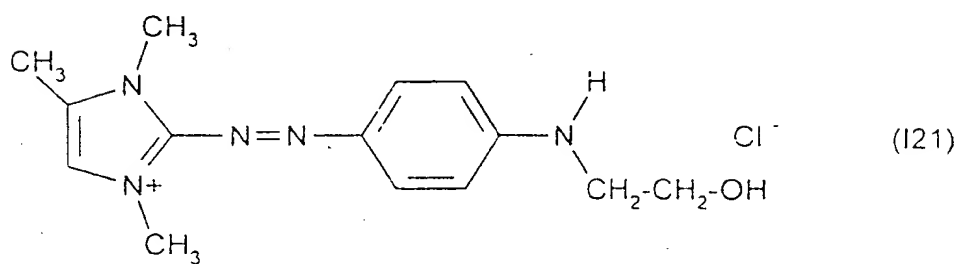
5



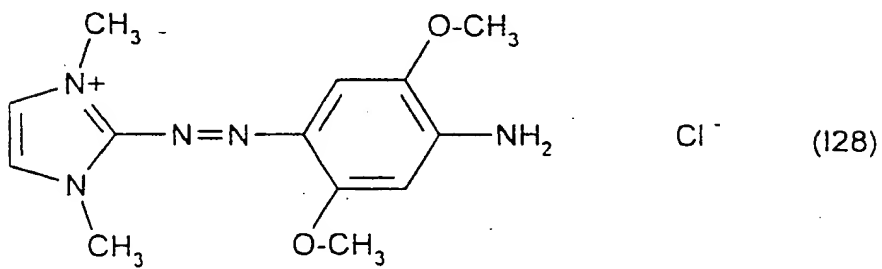
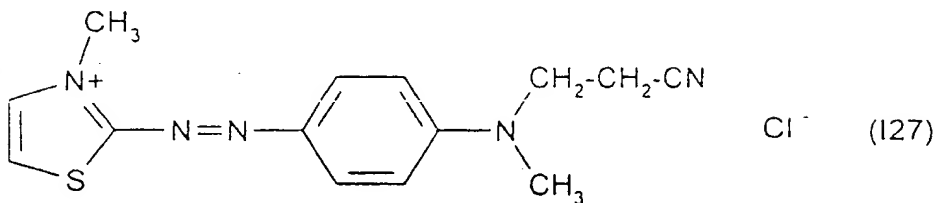
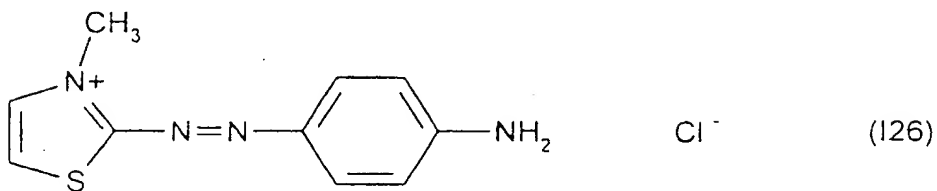
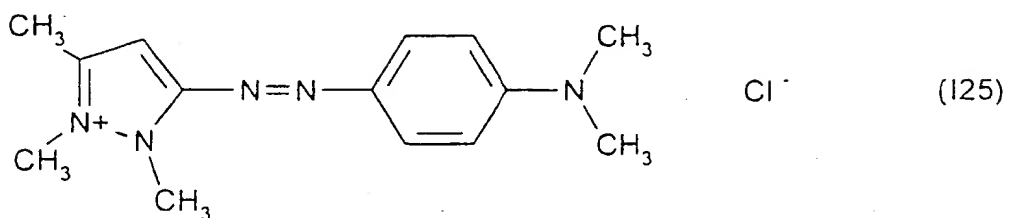
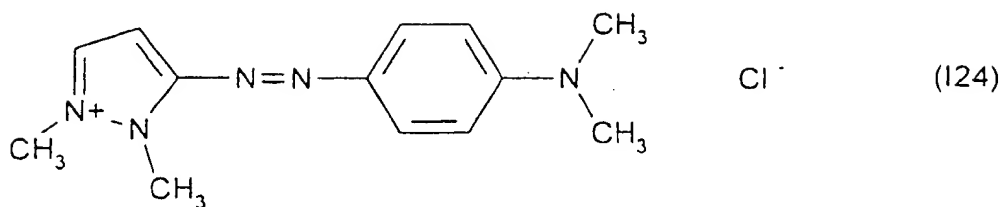
10



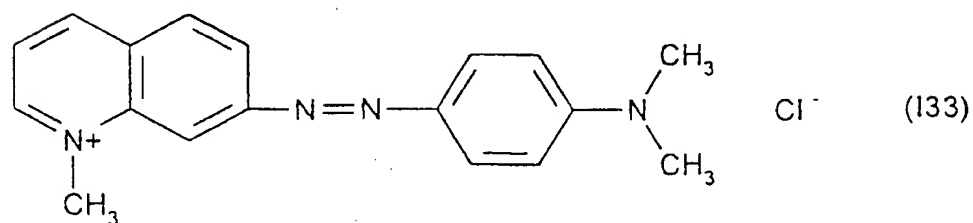
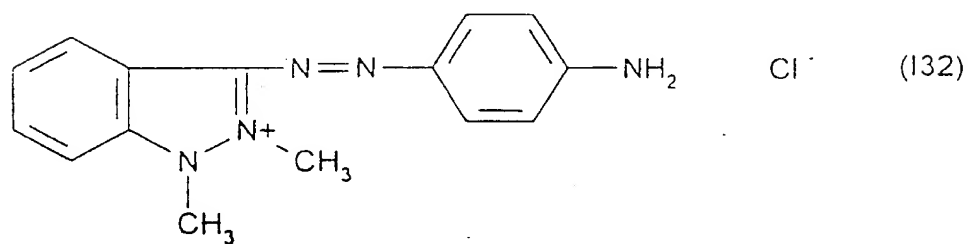
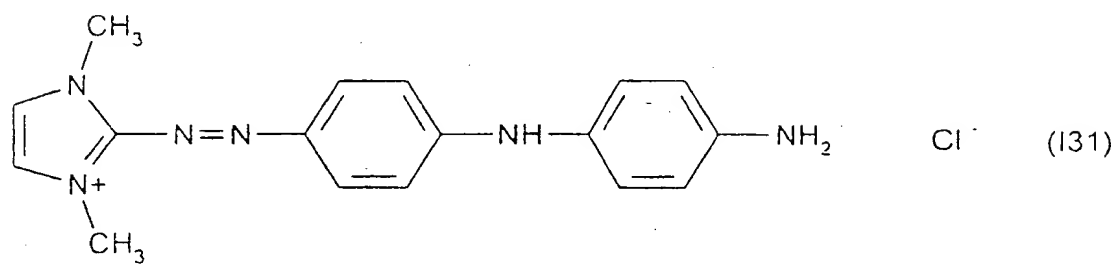
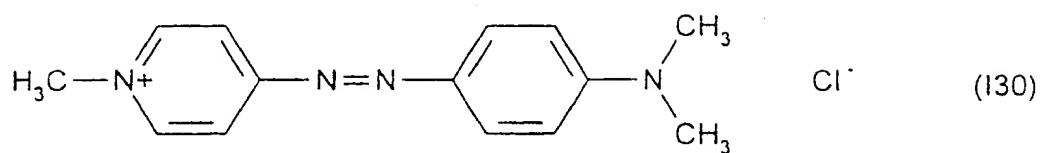
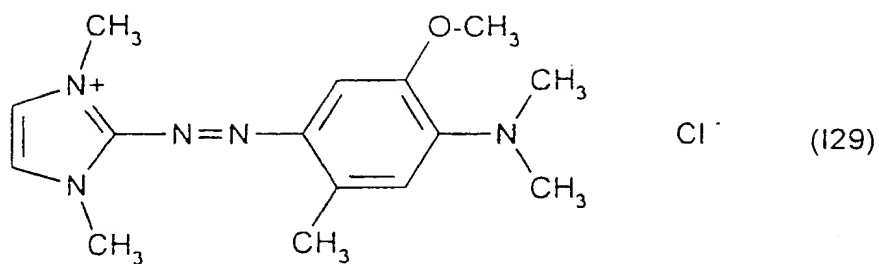
5

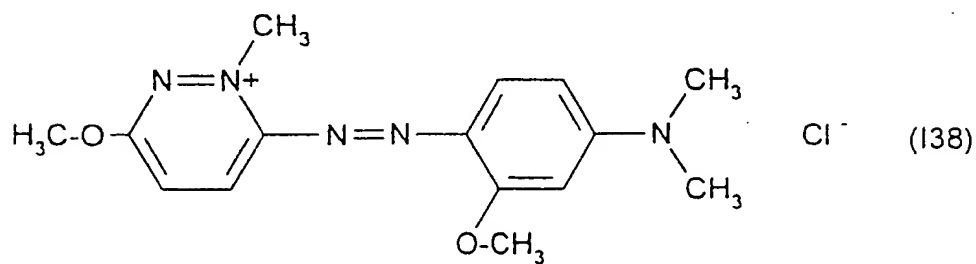
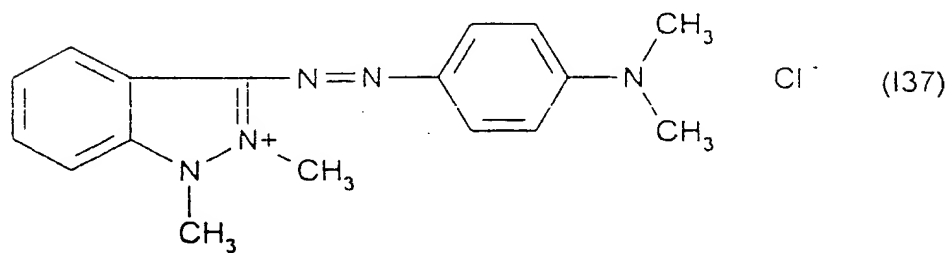
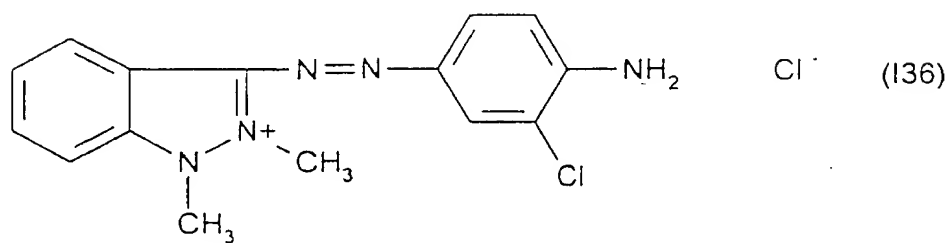
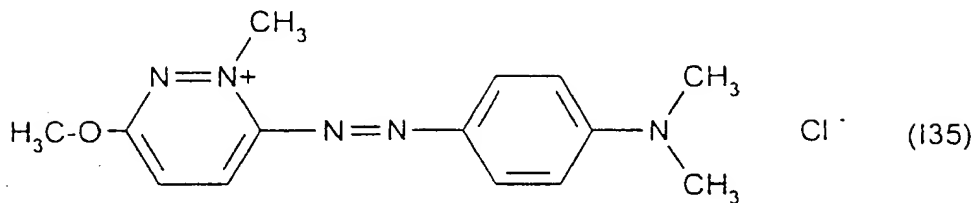
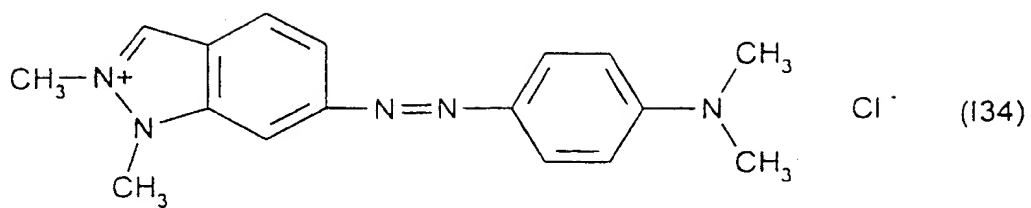


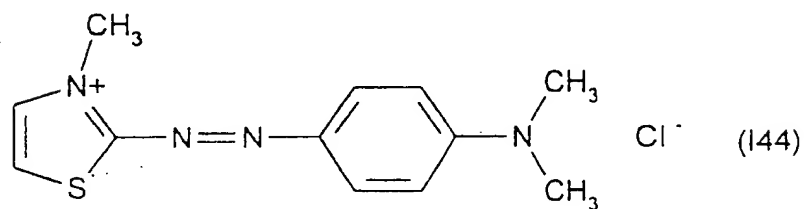
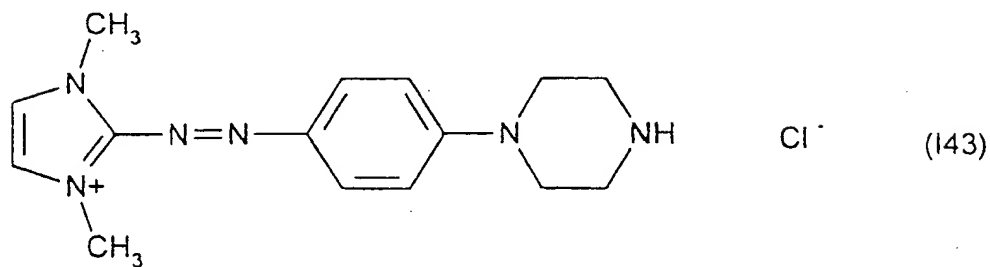
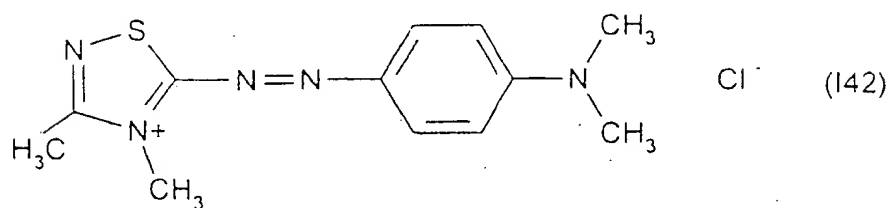
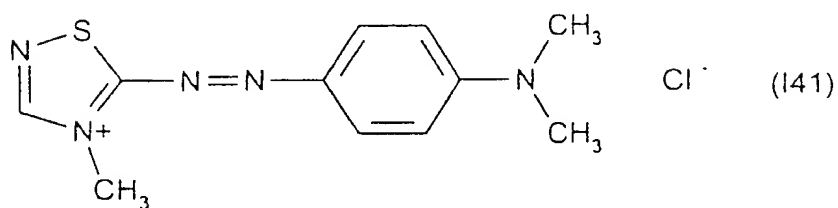
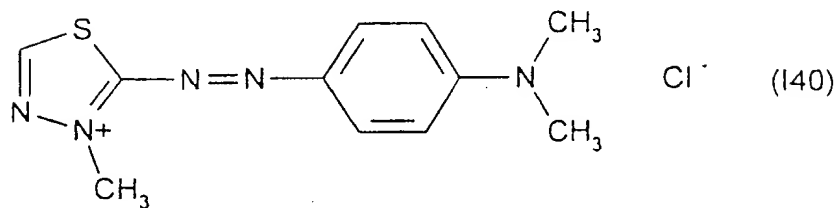
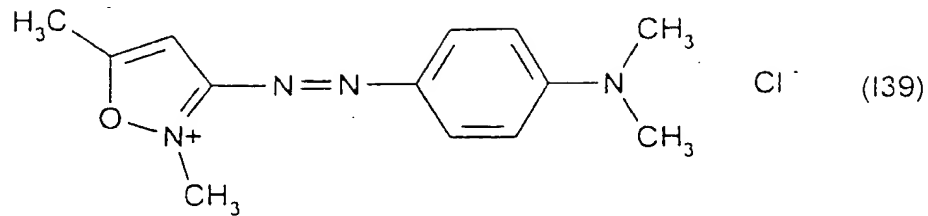
10

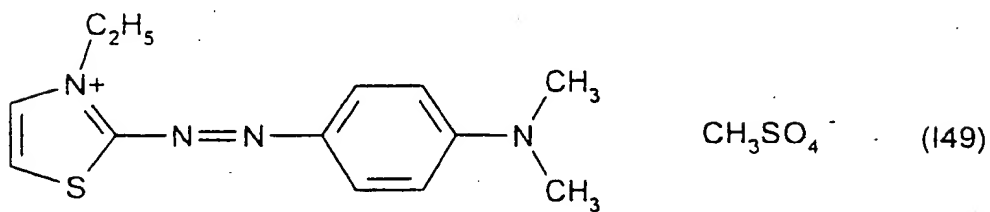
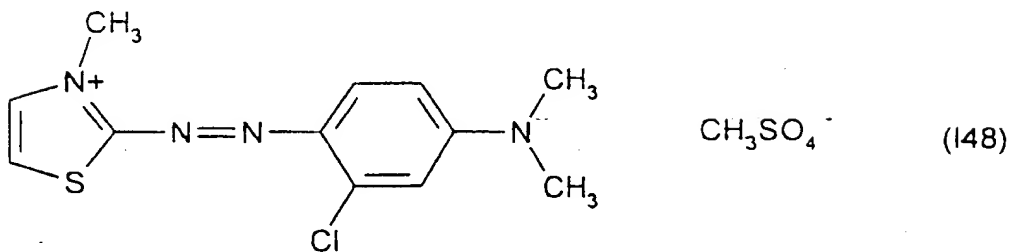
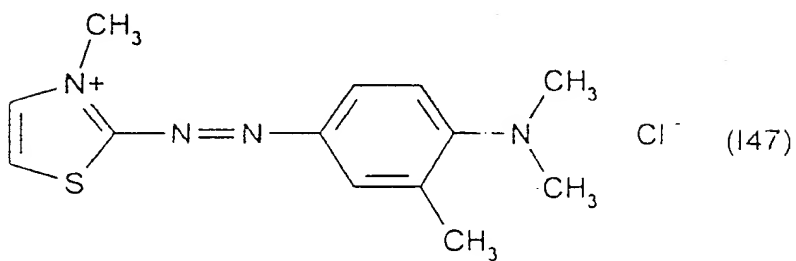
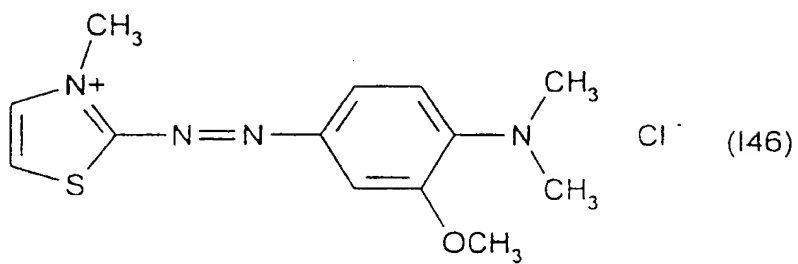
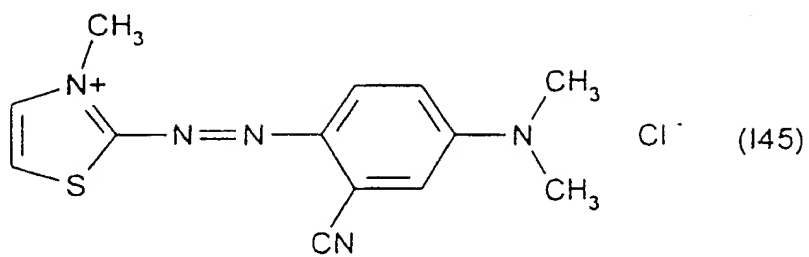


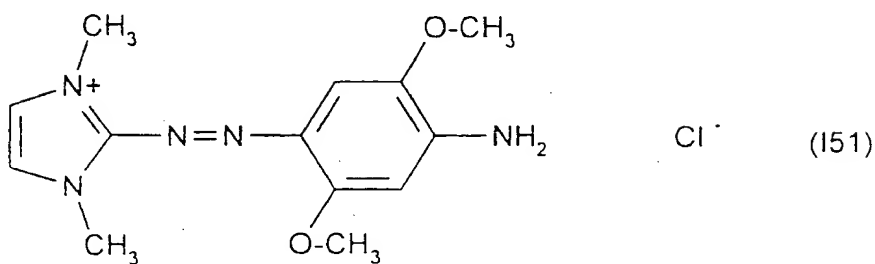
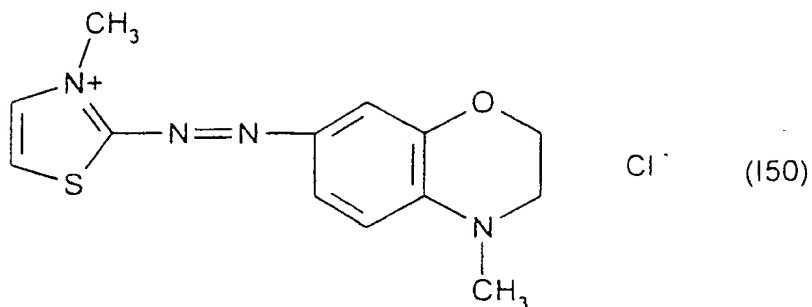




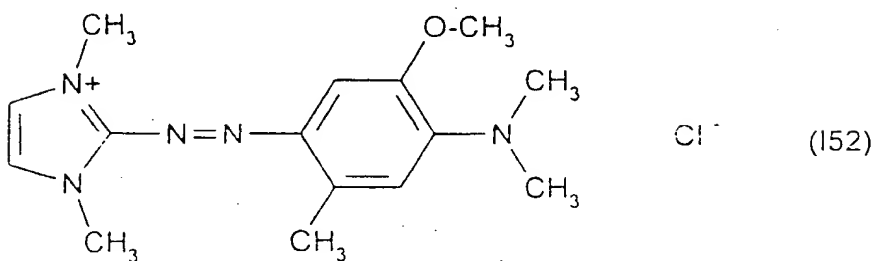








, et



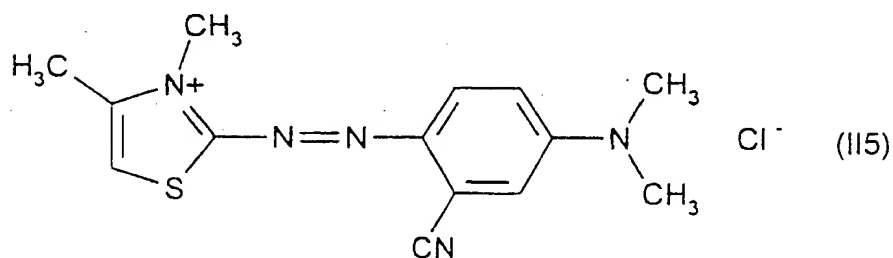
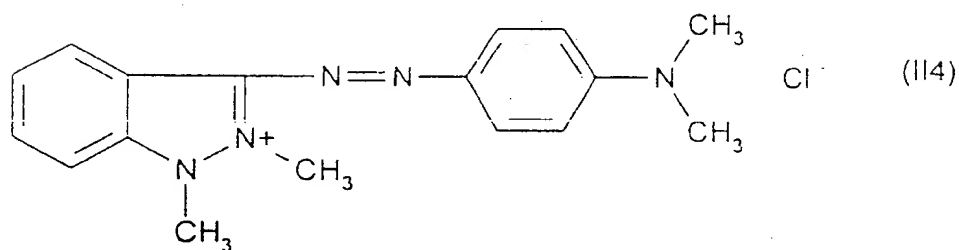
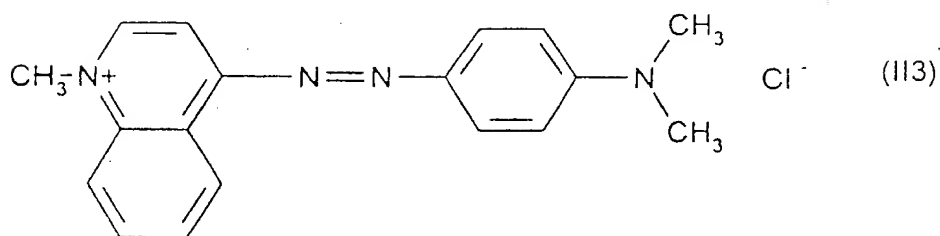
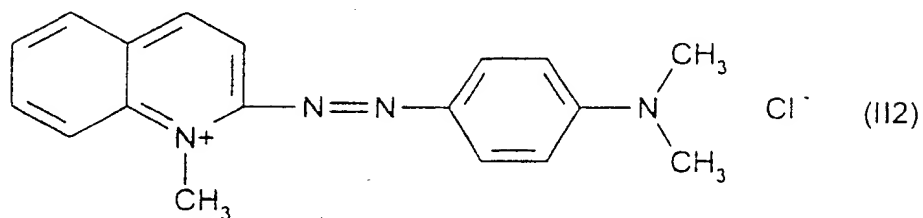
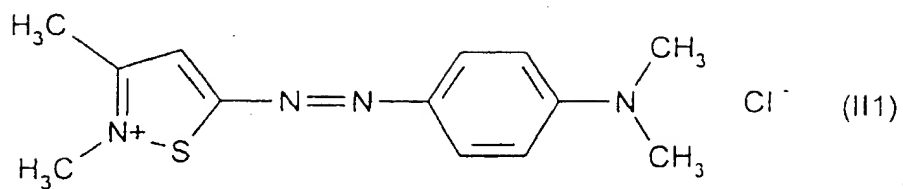
5

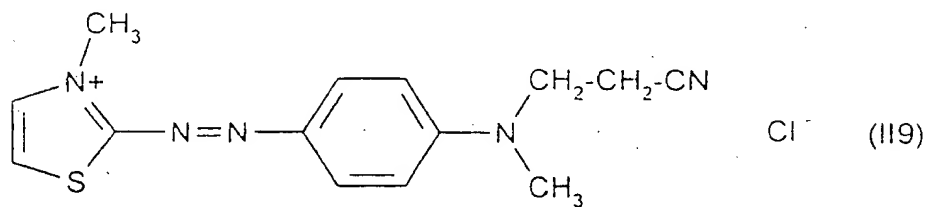
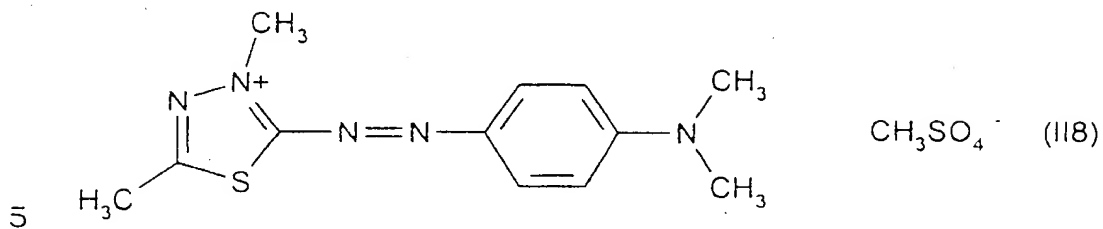
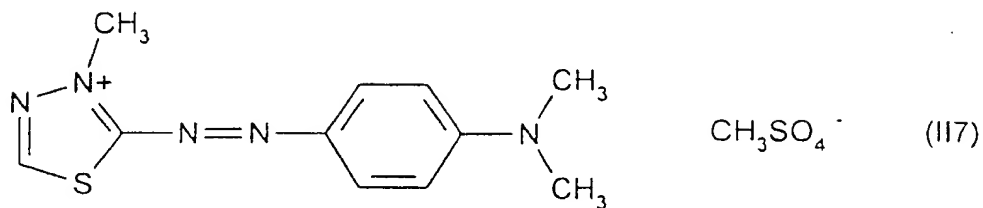
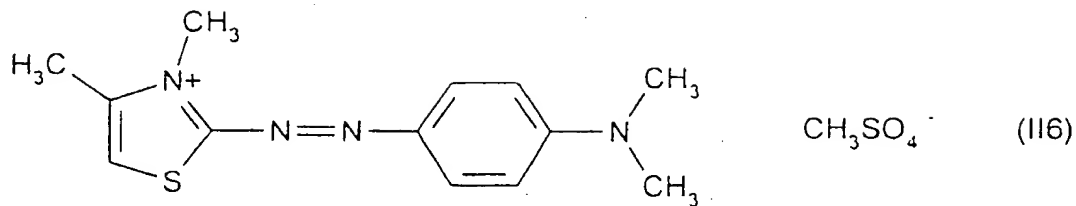
Parmi les composés de structures (I1) à (I52) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (I1), (I2), (I14) et (I31).

10

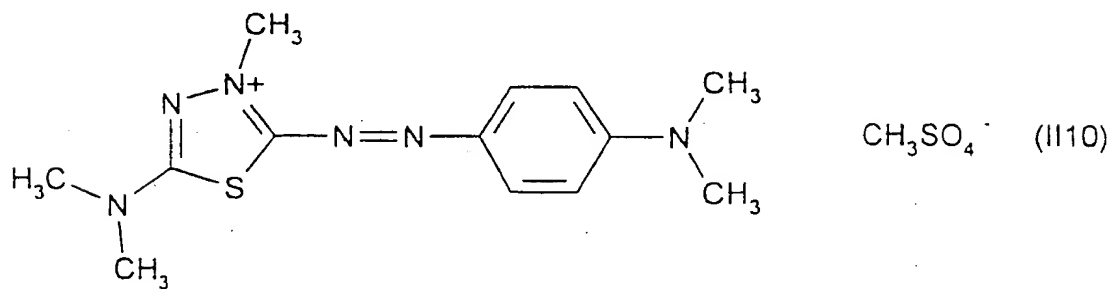
Parmi les colorants directs cationiques de formule (II) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II12) suivantes :

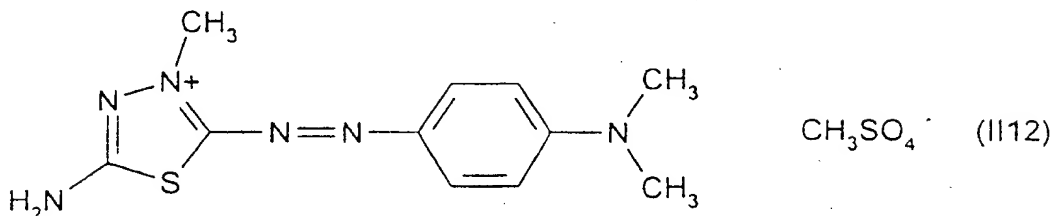
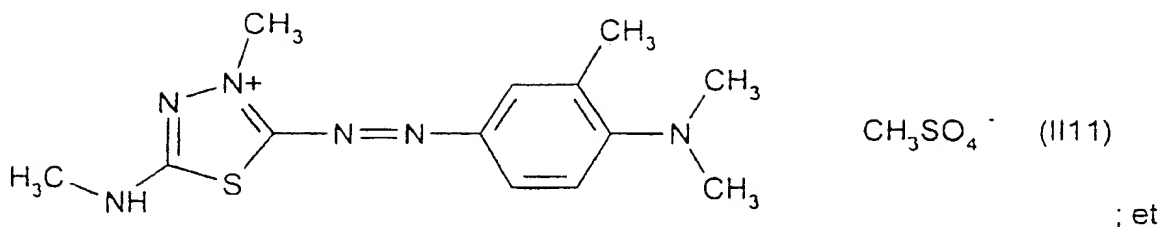
15



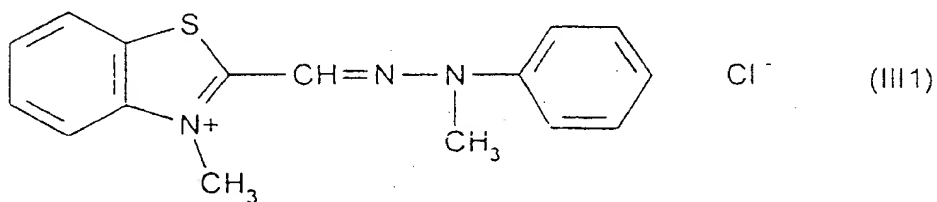


10

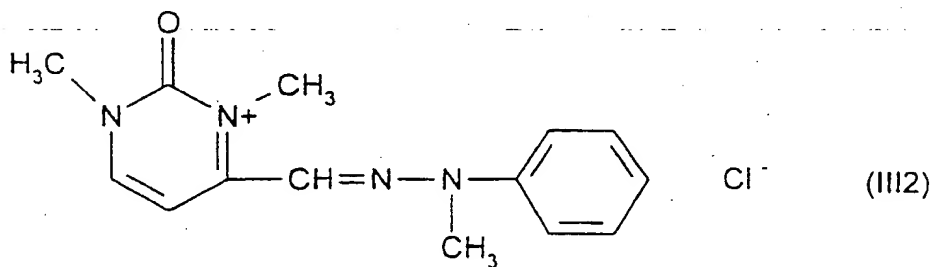




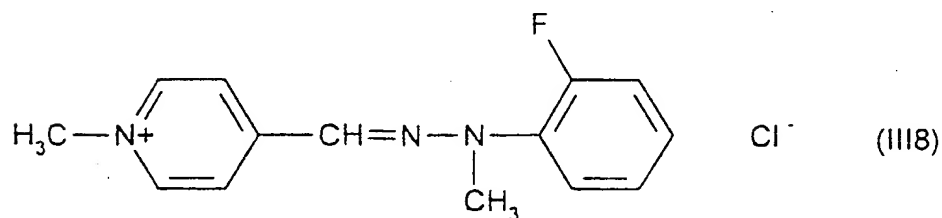
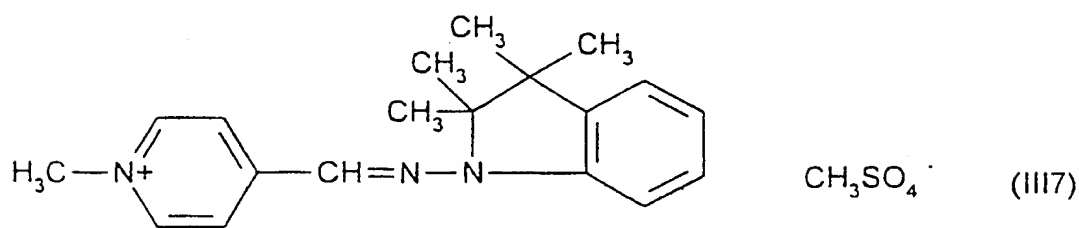
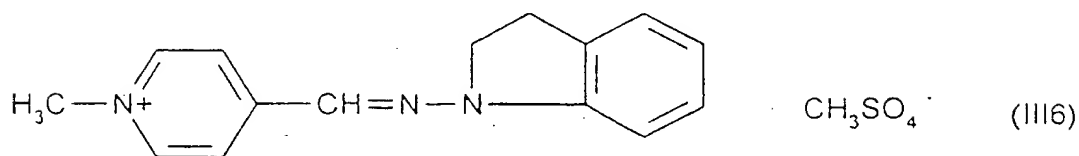
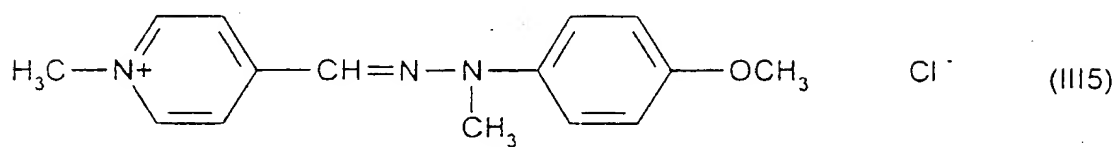
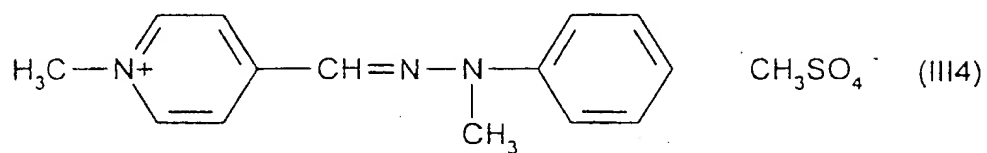
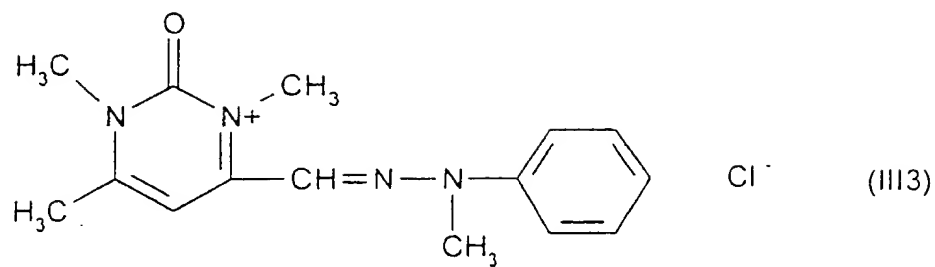
- 5 Parmi les colorants directs cationiques de formule (III), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

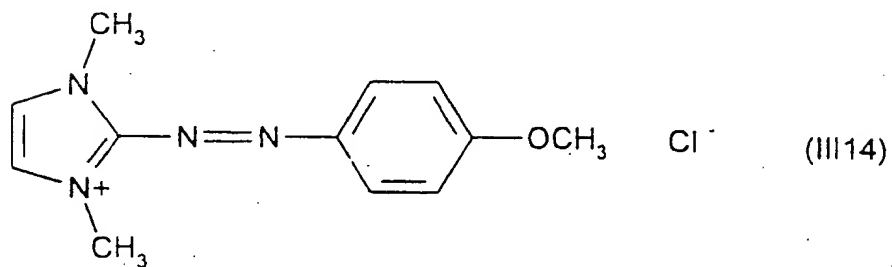
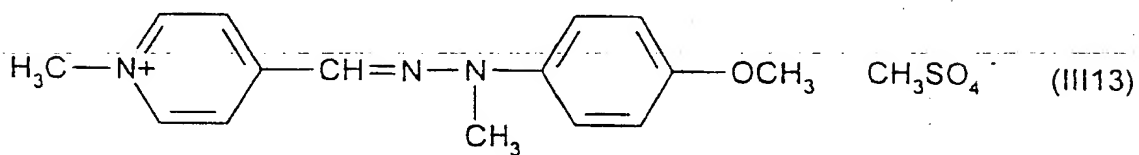
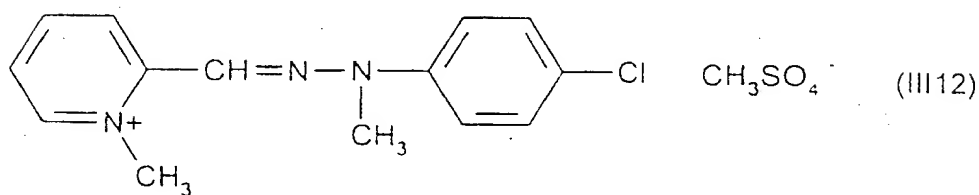
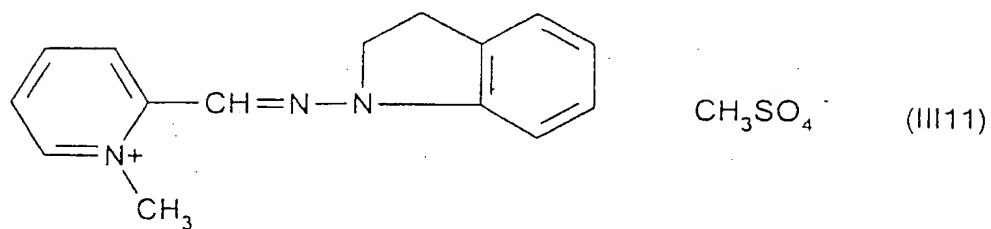
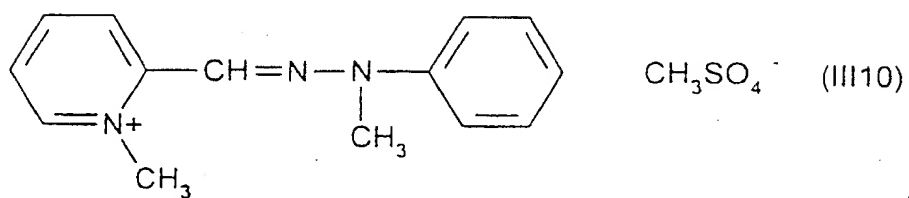
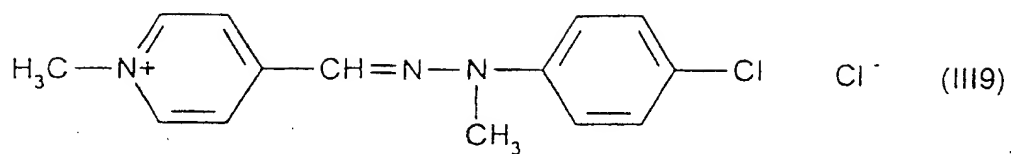


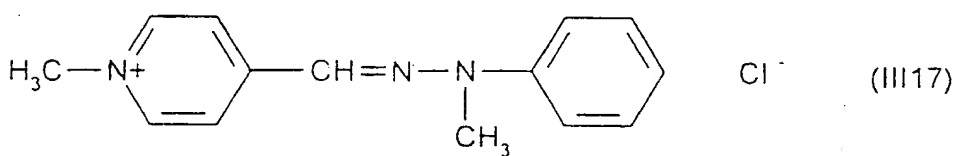
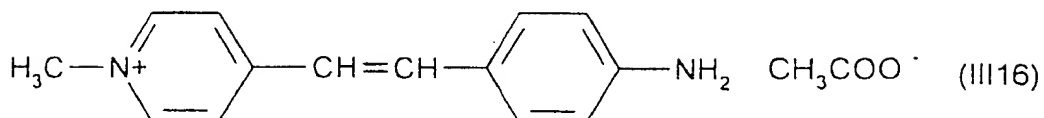
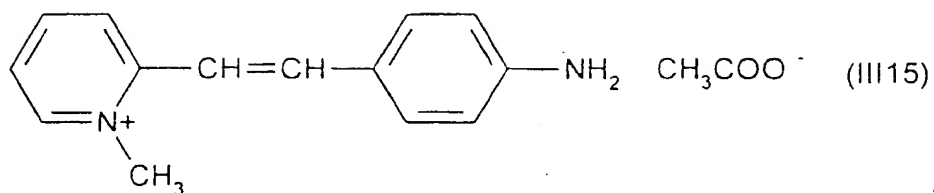
10





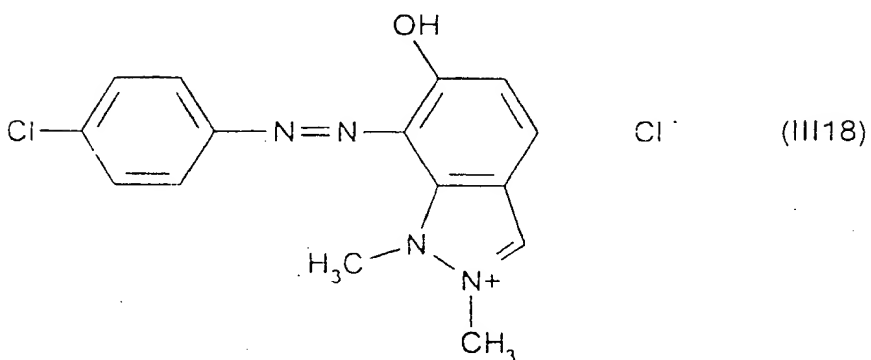






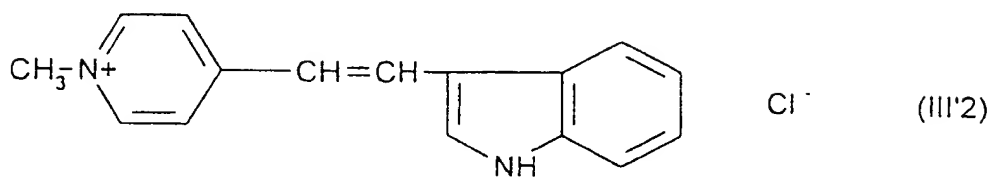
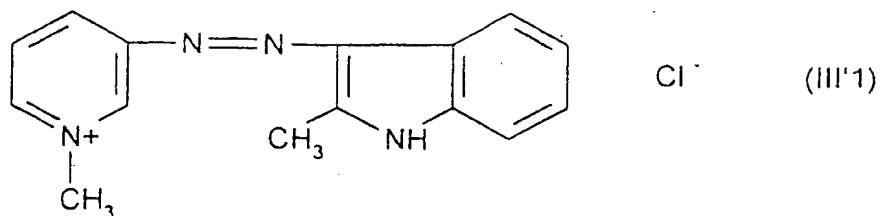
5

; et

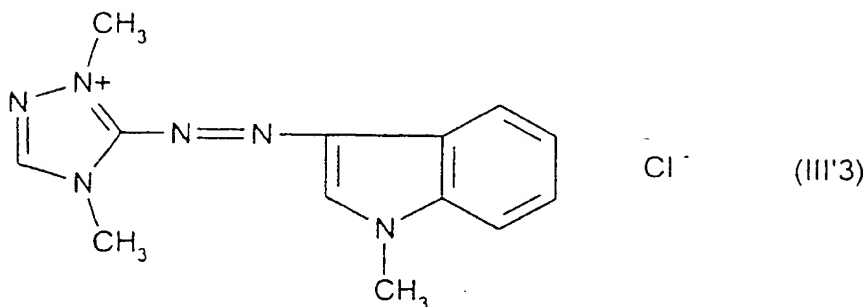


10 Parmi les composés particuliers de structures (III1) à (III18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (III4), (III5) et (III13).

15 Parmi les colorants directs cationiques de formule (III'), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :

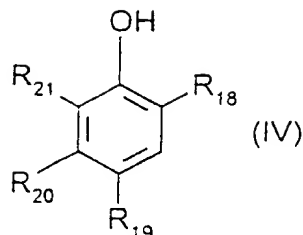


; et



- 5 Le ou les colorants directs cationiques utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids environ de ce poids.
- 10 La nature du ou des colorants auto-oxydables utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Ils peuvent notamment être choisis parmi les colorants auto-oxydables benzéniques, indoliques ou indoliniques.

- Parmi les colorants auto-oxydables benzéniques utilisables dans la composition
- 15 tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (IV) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $R_{18}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical amino,

5 -  $R_{19}$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , hydroxyle, amino, monoalkyl( $C_1$ - $C_4$ )amino ou dialkyl( $C_1$ - $C_4$ )amino,

-  $R_{20}$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou amino,

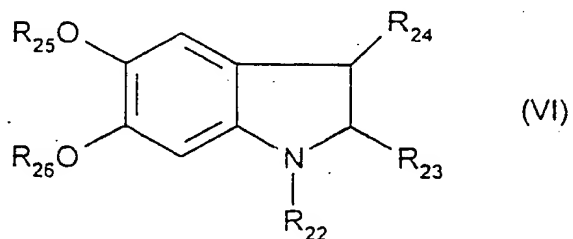
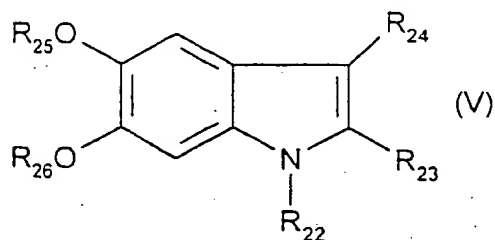
-  $R_{21}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical amino ;

étant entendu qu'au moins deux des radicaux  $R_{19}$  à  $R_{21}$  représentent,

10 indépendamment l'un de l'autre, un radical hydroxyle, amino, monoalkyl( $C_1$ - $C_4$ )amino ou dialkyl( $C_1$ - $C_4$ )amino.

Parmi les colorants auto-oxydables benzéniques de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 1,2,4-trihydroxybenzène, le 1-méthyl  
15 2,4,5-trihydroxybenzène, le 2,4-diamino 6-méthyl phénol, le 2-amino 4-méthylamino phénol, le 2,5-diamino 4-méthyl phénol, le 2,6-diamino 4-diéthylamino phénol, le 2,6-diamino 1,4-dihydroxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les colorants auto-oxydables indoliques et indoliniques utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formules (V) et (VI) suivantes :



25 dans lesquelles :

- $R_{22}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$  et  $R_{26}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou acyle en  $C_1$ - $C_4$ .
- $R_{23}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical carboxyle.

5

Parmi les colorants auto-oxydables de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 5,6-dihydroxy indole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxy indole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5-acétoxy 6-hydroxy indole, le 5,6-diacétoxy indole, l'acide 5,6-dihydroxy indole 2-carboxylique, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les colorants auto-oxydables de formule (VI) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la 5,6-dihydroxy indoline, la 1-méthyl 5,6-dihydroxy indoline, la 1-éthyl 5,6-dihydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Le ou les colorants auto-oxydables représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8 % en poids environ de ce poids.

25

Afin de faciliter l'oxydation des colorants auto-oxydables, la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs agents oxydants. Ces agents oxydants peuvent notamment être choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux électrons.

30

Parmi les oxydo-réductases à 2 électrons pouvant être utilisées à titre d'agent oxydant dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Selon l'invention, l'utilisation des uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique est particulièrement préférée.

5 A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier, l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase d'*Aspergillus flavus*.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

10

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les oxydo-réductases à 2 électrons conformes à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

15

Lorsqu'une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons est utilisée conformément à l'invention, la composition tinctoriale prête à l'emploi peut en outre renfermer un ou plusieurs donneurs.

20 Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats participant au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

La nature du donneur (ou substrat) utilisée varie en fonction de la nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur  
25 pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le D-glucose, à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on peut citer l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on  
30 peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

Lorsqu'ils sont utilisés, le ou les donneurs (ou substrats) utilisés conformément à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

5

Lorsque la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention renferme un agent oxydant, elle peut en outre renfermer une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs. Ces bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les orthophénylènediamines et les bases hétérocycliques telles que par exemple les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques. Les coupleurs peuvent notamment être choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont présentes, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8 % en poids environ de ce poids.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (colorants auto-oxydables, bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

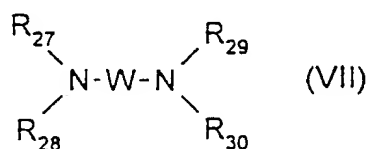


Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl-2-amino-1-propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VII) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>27</sub>, R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub> et R<sub>30</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que par exemple des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Elle doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants auto-oxydables.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, et lorsque la composition prête à l'emploi conforme à l'invention renferme un agent oxydant, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique, et au moins un colorant auto-oxydable et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

10

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

15

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

20

## EXEMPLES

EXEMPLES 1 à 3 DE TEINTURE

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

| COMPOSITION  | 1     | 2     | 3     |
|--|-------|-------|-------|
| Monobromhydrate de 5,6-dihydroxy indoline (colorant auto-oxydable) | 0,7   | -     | -     |
| 5,6-dihydroxy indole (colorant auto-oxydable)                      | -     | 0,5   | -     |
| 1,2,4-trihydroxy benzène (colorant auto-oxydable)                  | -     | -     | 1,2   |
| Colorant direct cationique Basic Red 76 (Arianor Madder Red)       | 0,1   | -     | -     |
| Colorant direct cationique orangé de structure (I4)                | -     | 0,07  | -     |
| Colorant direct cationique rouge de structure (I1)                 | -     | -     | 0,05  |
| Support de teinture commun (*)                                     | (*)   | (*)   | (*)   |
| Eau déminéralisée q.s.p.   | 100 g | 100 g | 100 g |

(\*) : Support de teinture commun :

10

- Ethanol 20,0 g

- Nonyl phénol oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde  
d'éthylène vendu sous la dénomination IGEPAL NP 9 OR

par la société RHODIA CHEMIE 8,0 g

15 - 2-amino-2-méthyl-1-propanol q.s. pH = 8,0

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30

minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

5

| EXEMPLE | Nuance obtenue |
|---------|----------------|
| 1       | Blond rouge    |
| 2       | Blond cuivré   |
| 3       | Blond acajou   |

## REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

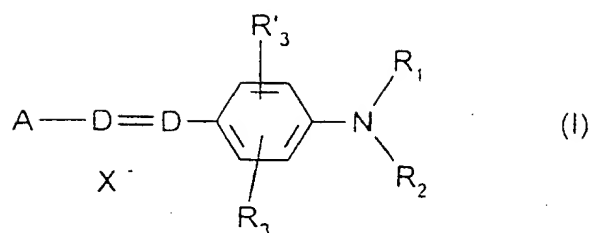
- au moins un colorant direct cationique,
- et au moins un colorant auto-oxydable.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques sont choisis parmi les amino-anthraquinones cationiques, les mono- ou di-azoïques cationiques, les naphthoquinones cationiques.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques sont choisis parmi le chlorure de [8-[(p-aminophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]triméthylammonium, le chlorure de 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphtalényl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium, le chlorure de 7-hydroxy-8-[(2-méthoxyphényl)azo]-N,N,N-triméthyl-2-naphtalénaminium, le chlorure de [8-[(4-amino-2-nitrophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]triméthylammonium et le chlorure de 3-[(4,5-dihydro-3-méthyl-5-oxo-1-phényl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques sont choisis parmi :

- a) les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle :

D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

5

$R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH<sub>2</sub> ; ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ; un radical 4'-aminophényle,

10

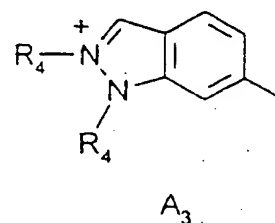
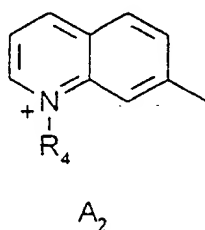
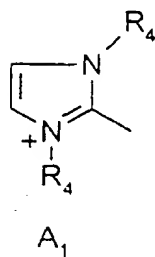
$R_3$  et  $R'_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ou acétyloxy,

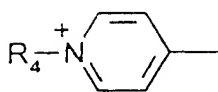
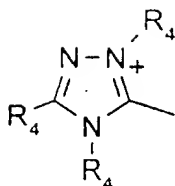
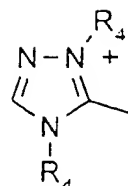
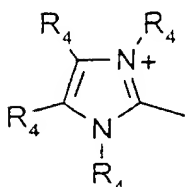
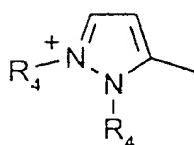
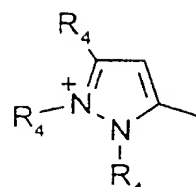
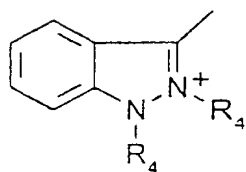
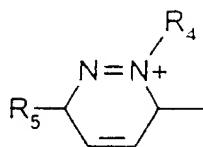
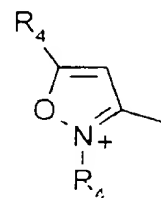
15

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

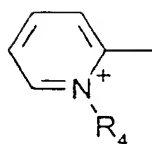
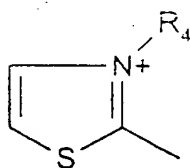
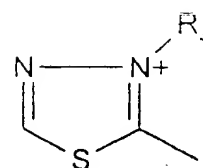
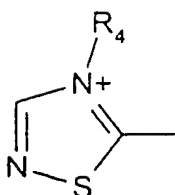
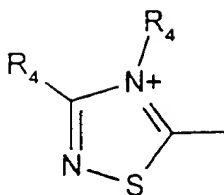
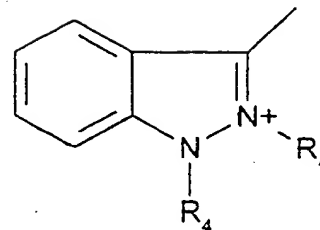
A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

20



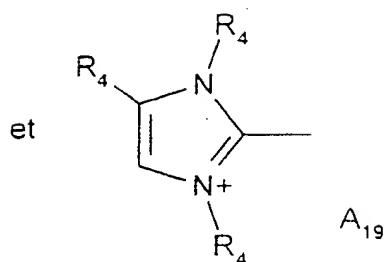
A<sub>4</sub>A<sub>5</sub>A<sub>6</sub>A<sub>7</sub>A<sub>8</sub>A<sub>9</sub>A<sub>10</sub>A<sub>11</sub>A<sub>12</sub>

5

A<sub>13</sub>A<sub>14</sub>A<sub>15</sub>A<sub>16</sub>A<sub>17</sub>A<sub>18</sub>

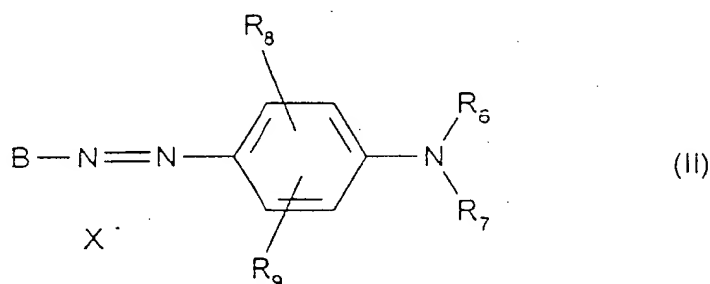
10





dans lesquelles  $R_4$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  pouvant être substitué par un radical hydroxyle et  $R_5$  représente un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , sous réserve que lorsque D représente  $-CH$ , que A représente  $A_4$  ou  $A_{13}$  et que  $R_3$  est différent d'un radical alcoxy, alors  $R_1$  et  $R_2$  ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

b) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

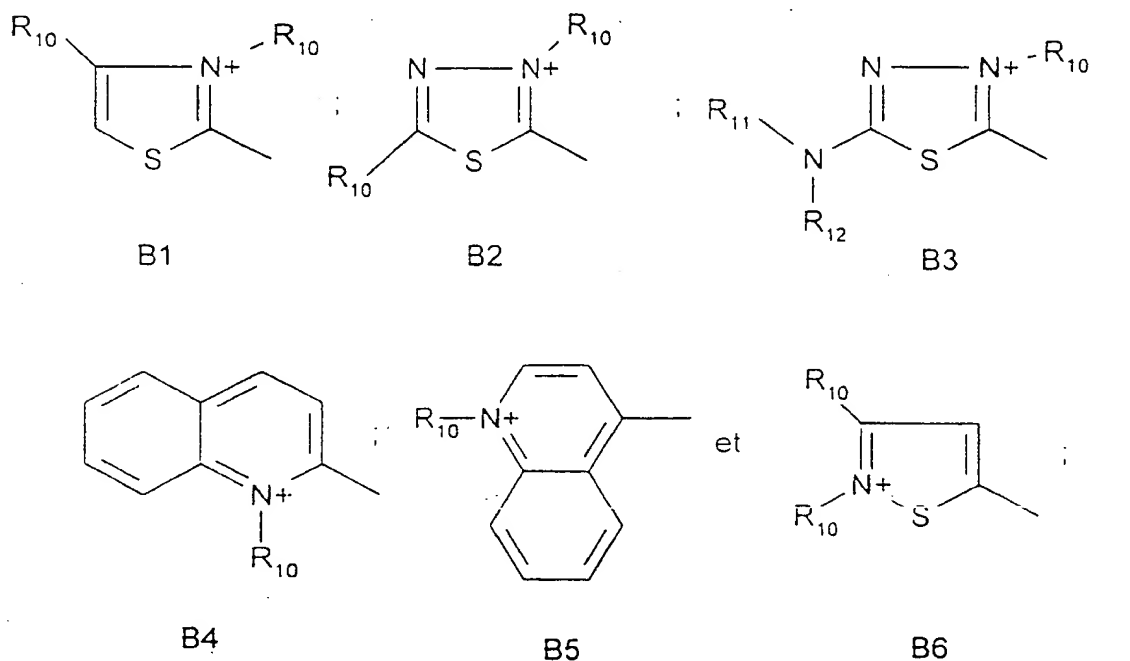
$R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

$R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical  $-CN$  ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_8$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

$R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical -CN,

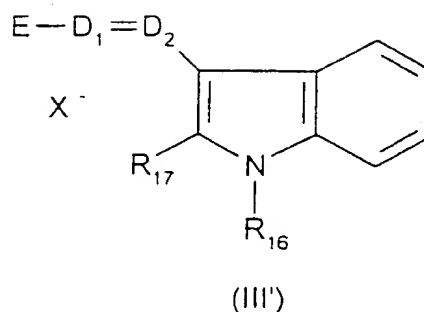
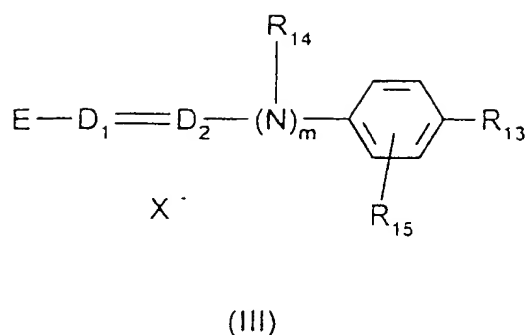
- 5  $X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



- 15 dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



dans lesquelles :

- 5  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

- $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné  
10 et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

- 15  $R_{16}$  et  $R_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$D_1$  et  $D_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

20

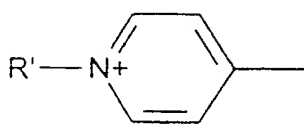
$m = 0$  ou 1,

étant entendu que lorsque  $R_{13}$  représente un groupement amino non substitué, alors  $D_1$  et  $D_2$  représentent simultanément un groupement -CH et  $m = 0$ ,

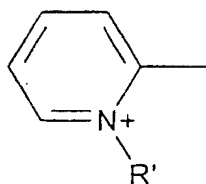
25

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

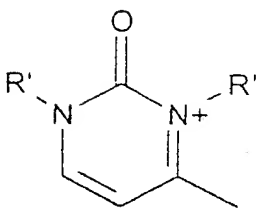
E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



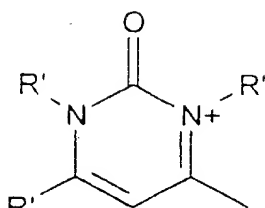
E1



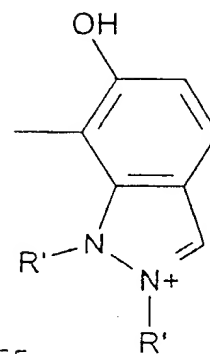
E2



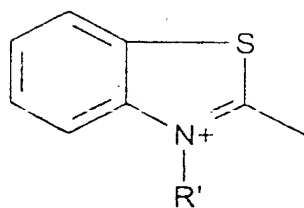
E3



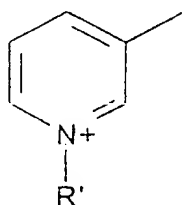
E4



E5

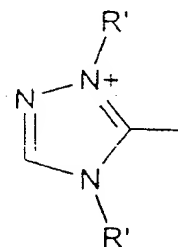


E6



E7

et

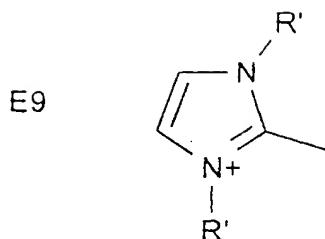


E8

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

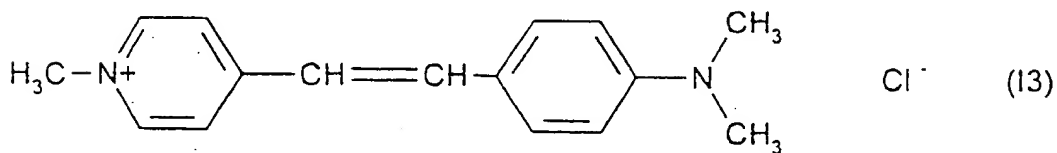
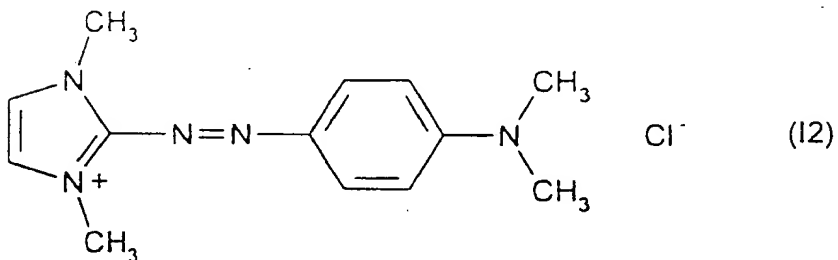
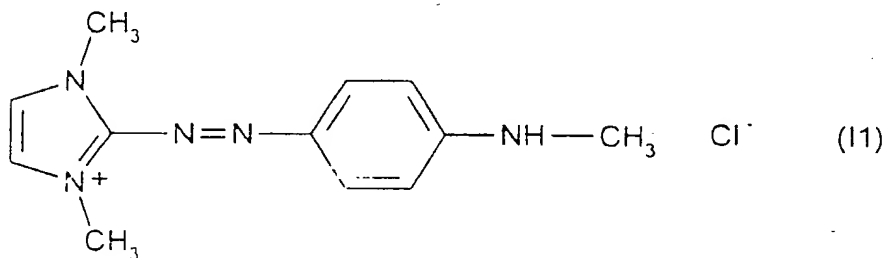
10

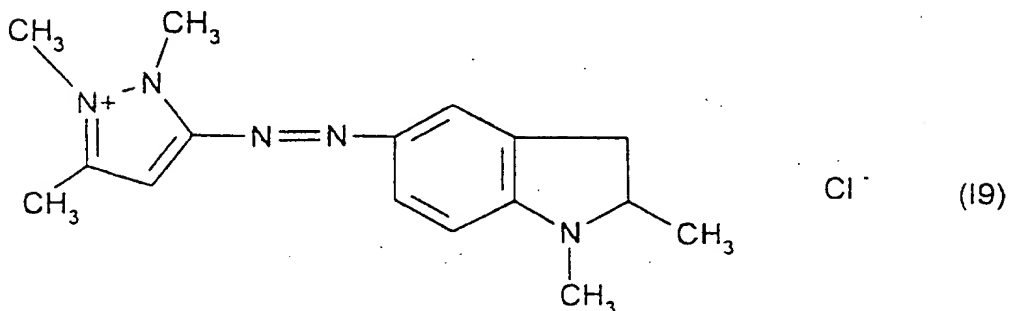
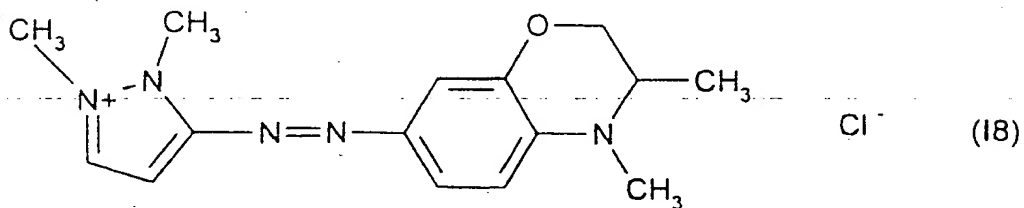
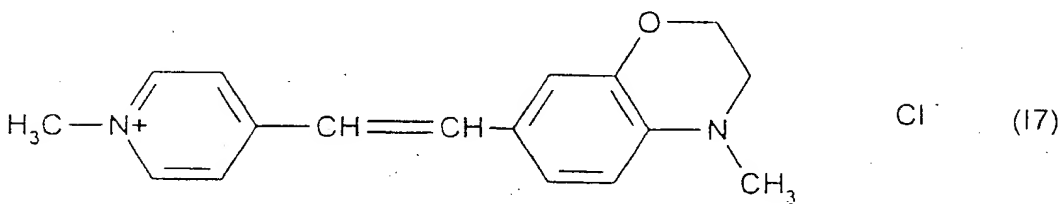
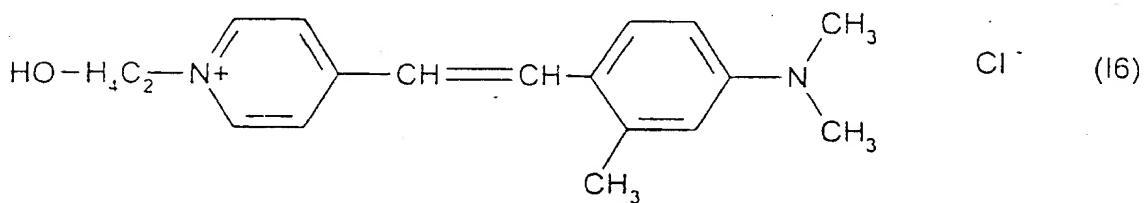
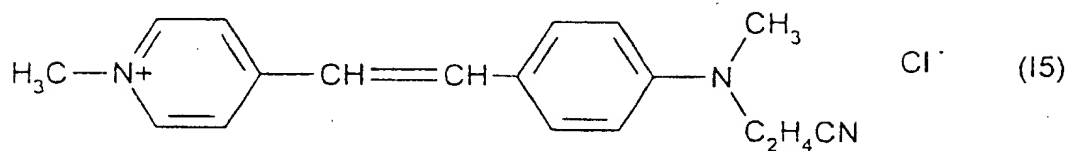
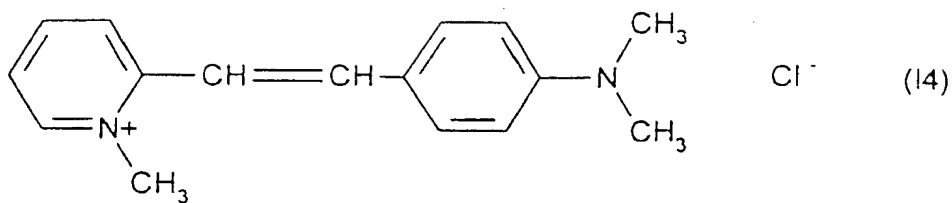
lorsque m = 0 et que D<sub>1</sub> représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :

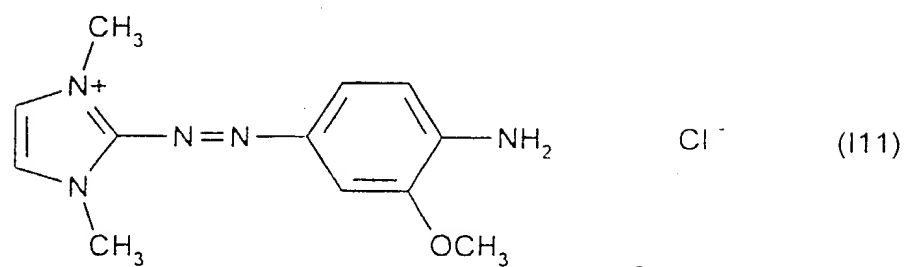
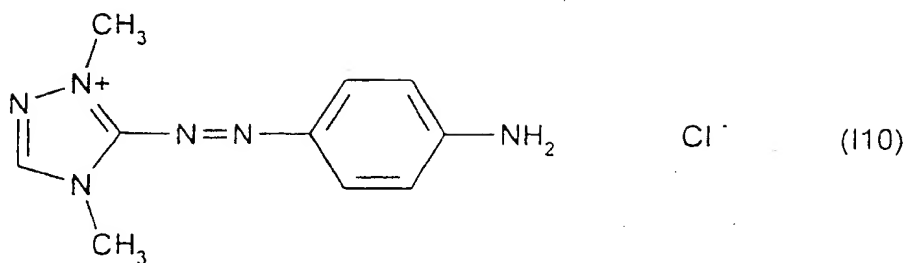


dans laquelle R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

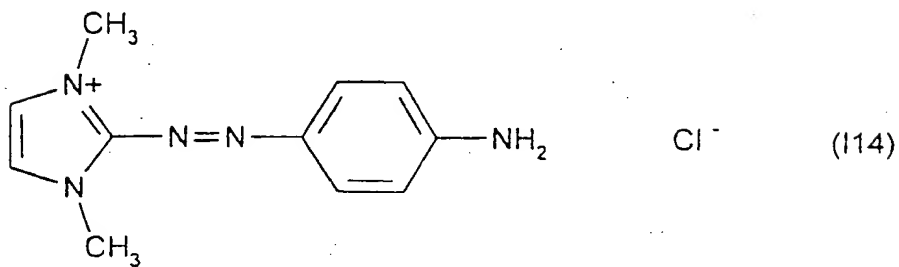
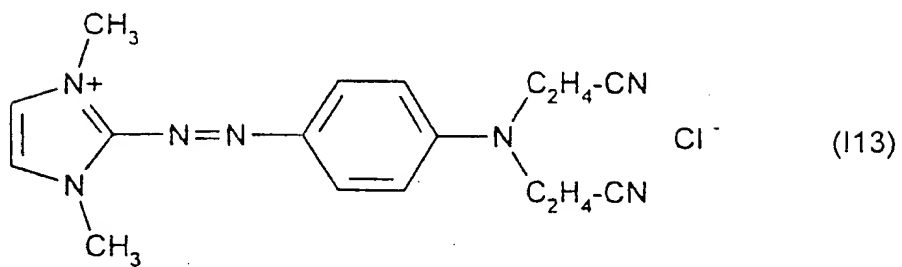
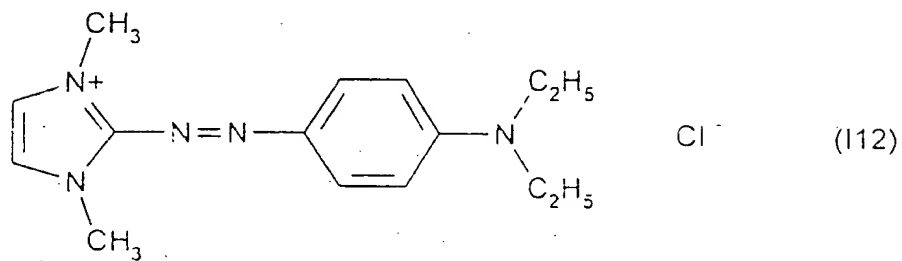
- 5 5. composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I1) à (I52) suivantes :



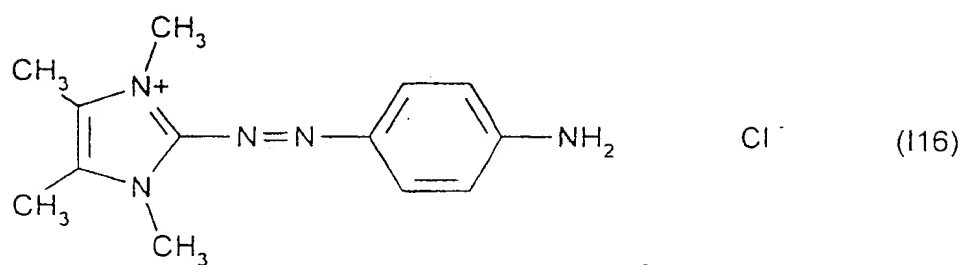
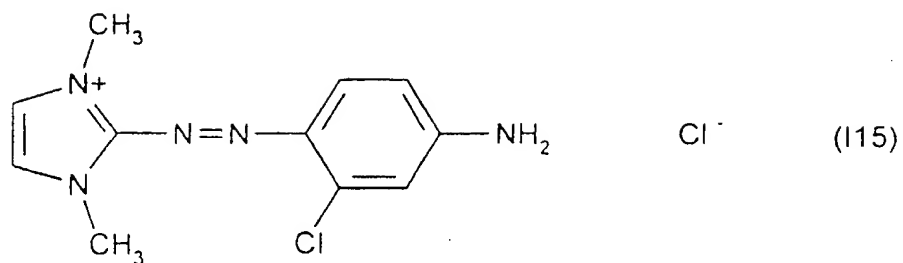




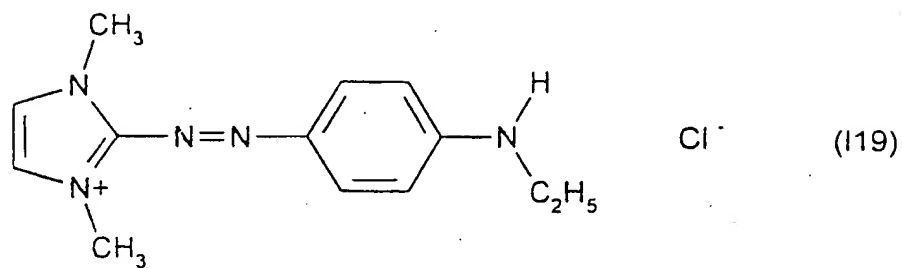
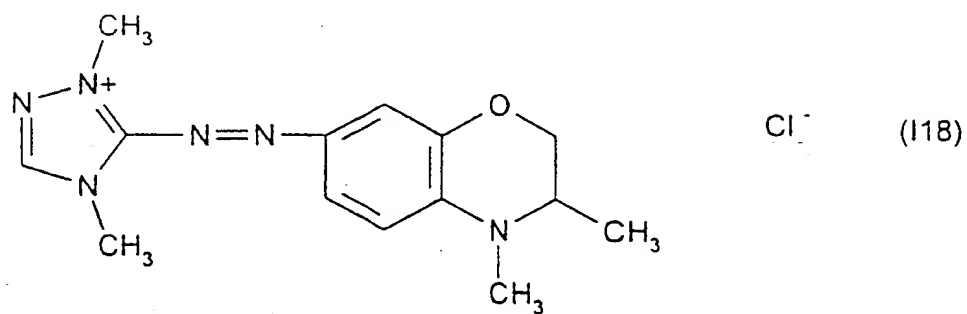
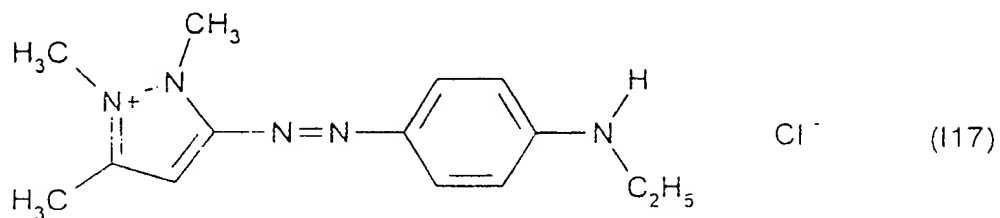
5



10

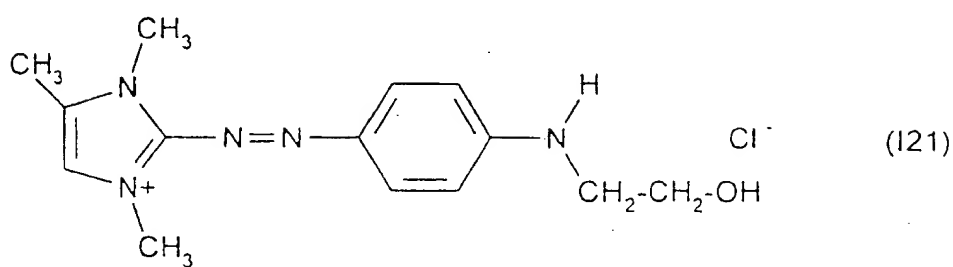
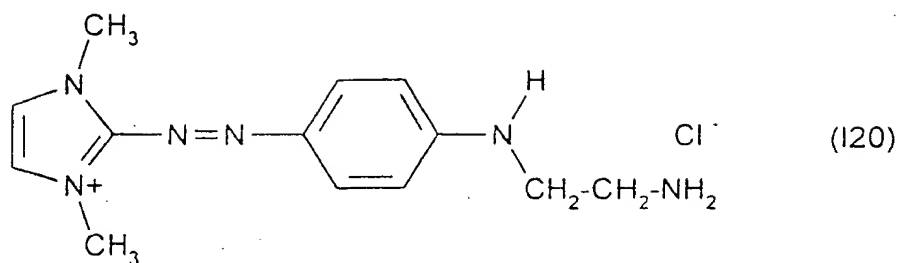


5

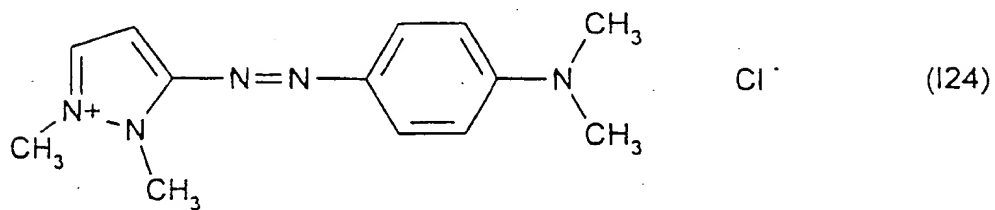
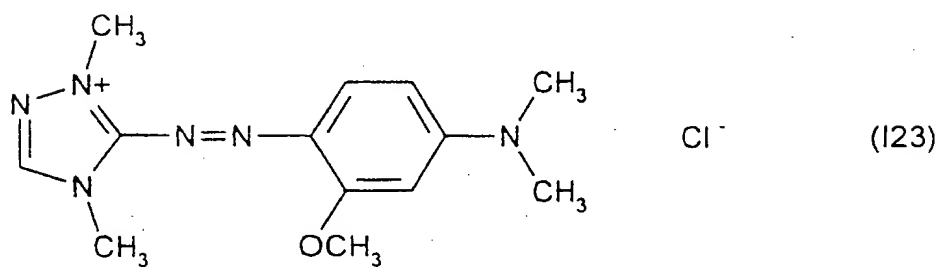
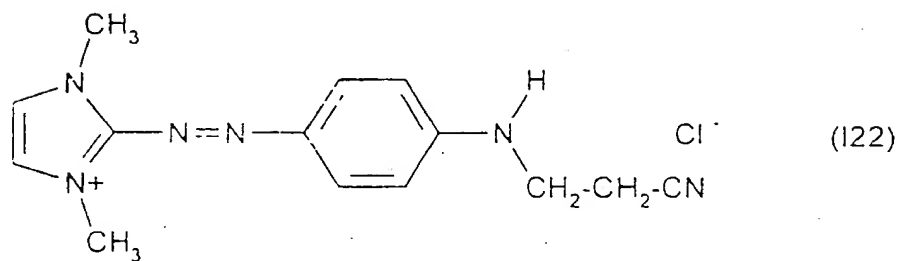


10

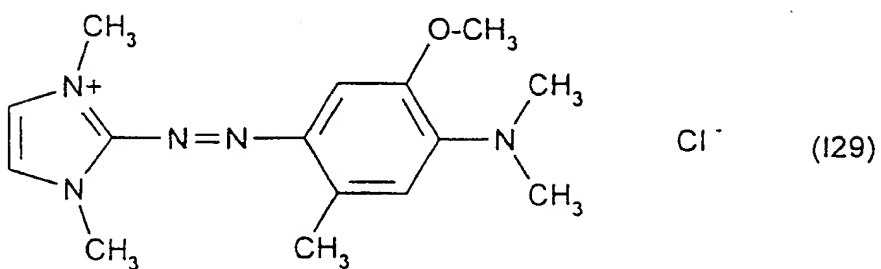
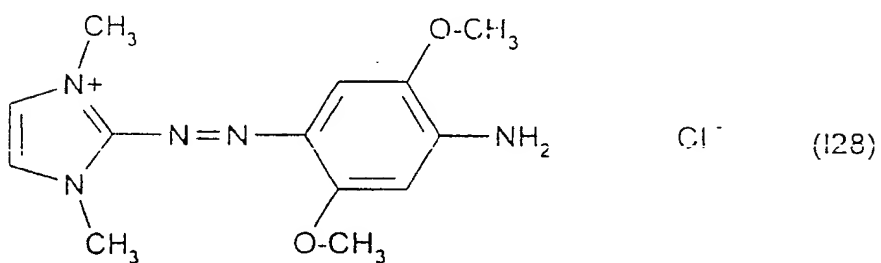
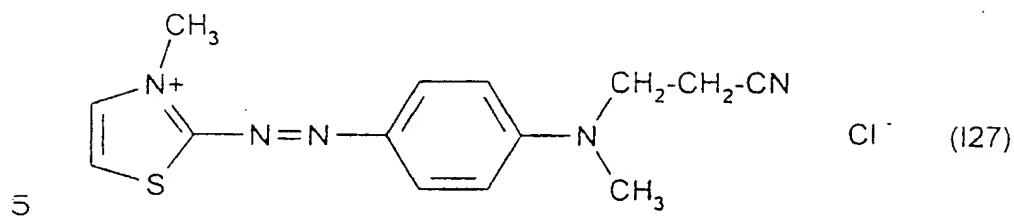
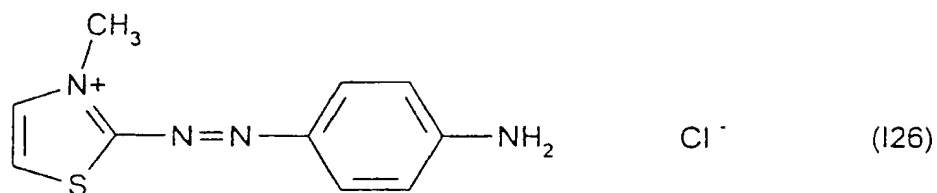
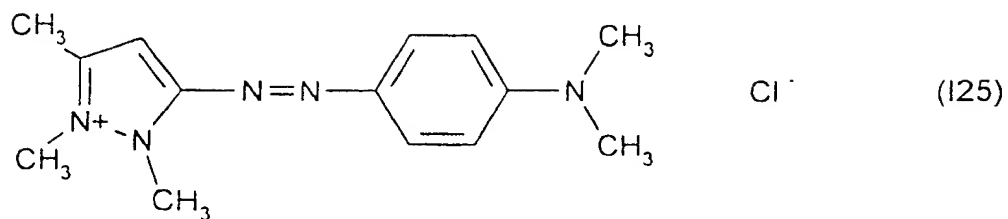




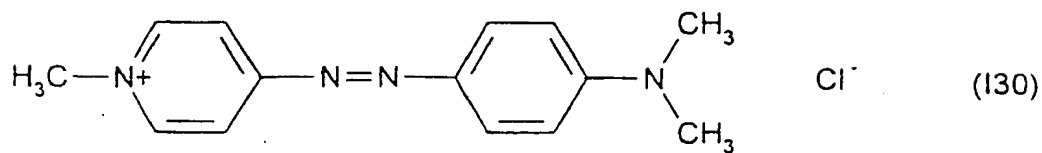
5

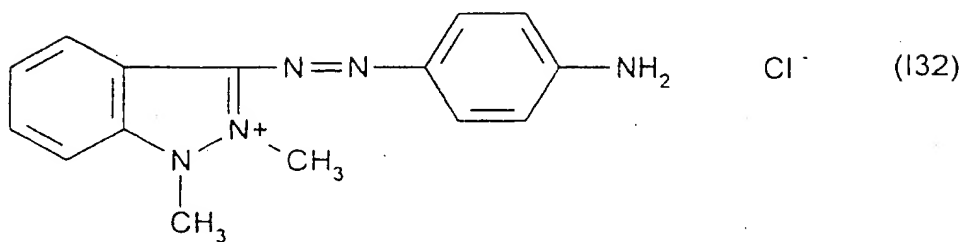
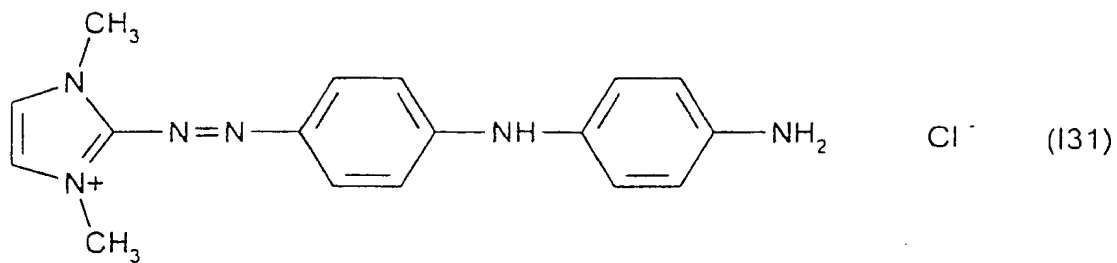


10

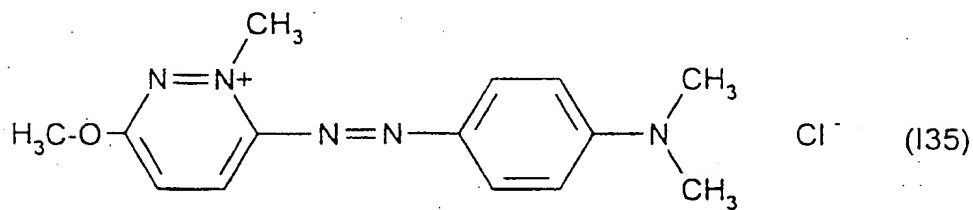
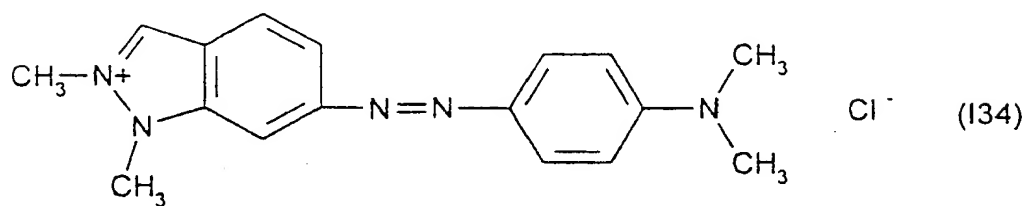
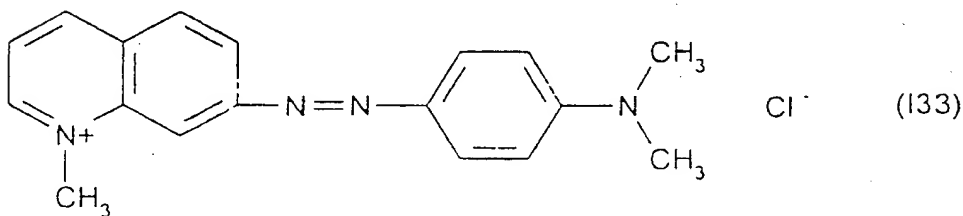


10

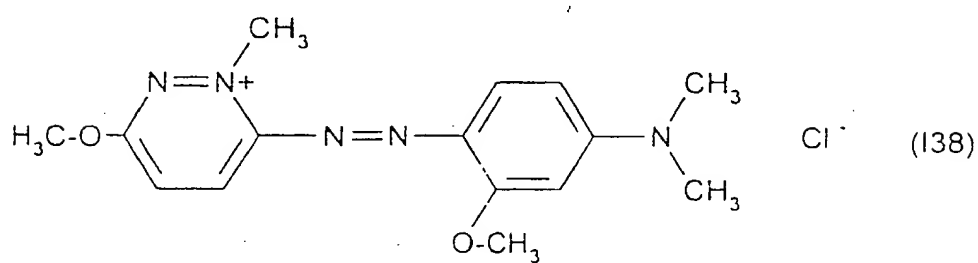
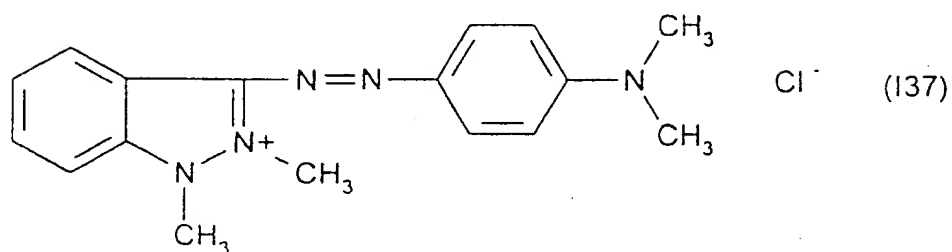
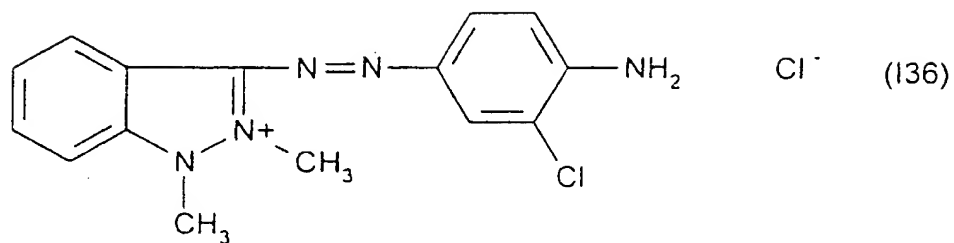




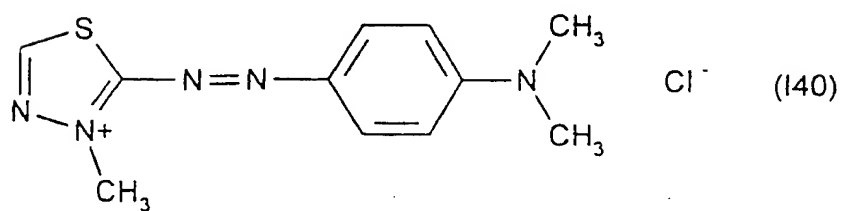
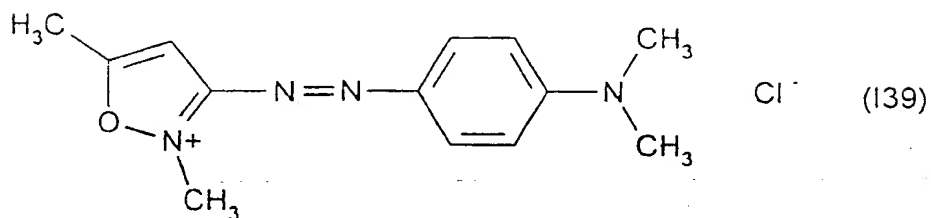
5



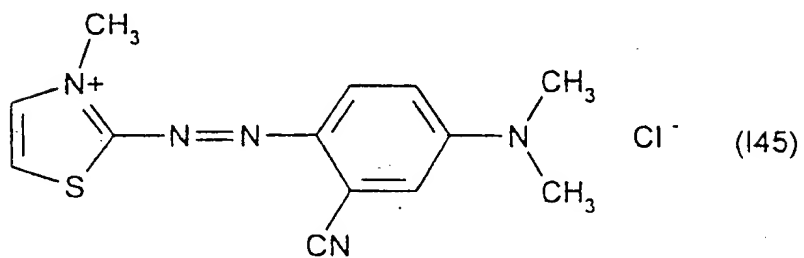
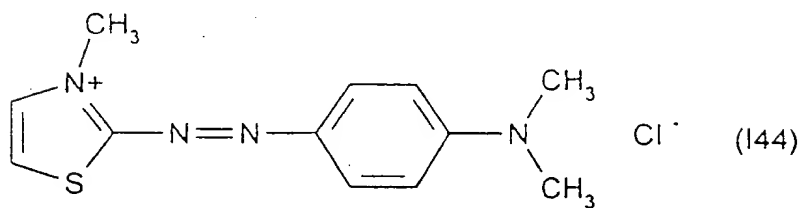
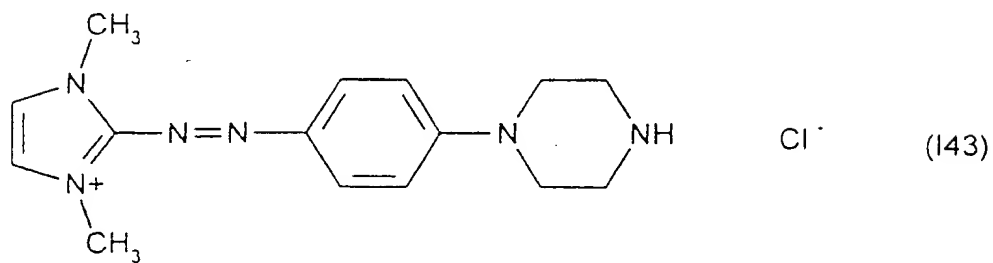
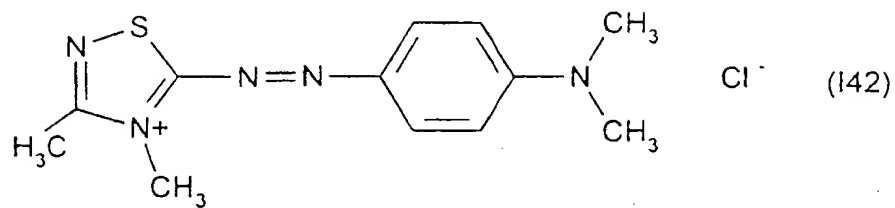
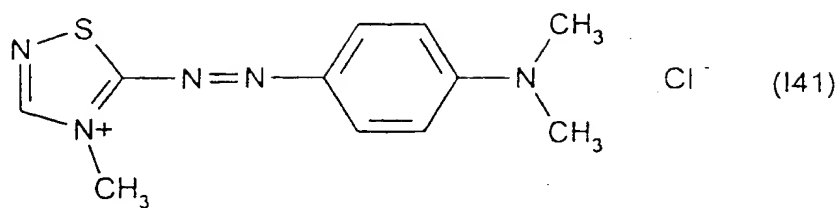
10

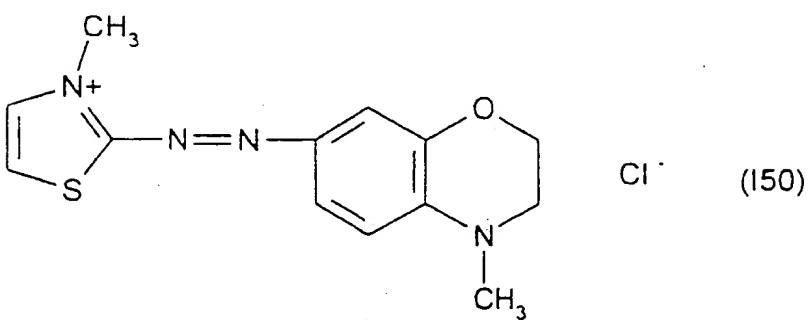
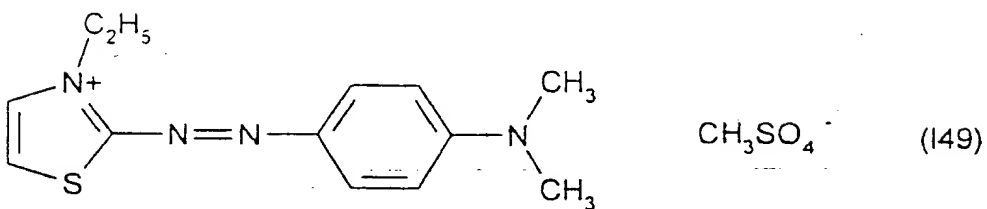
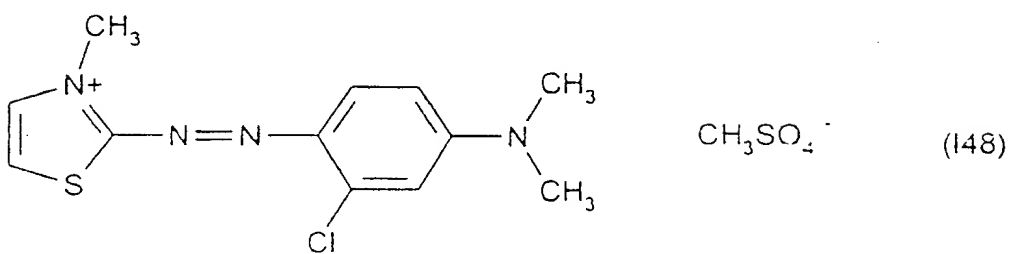
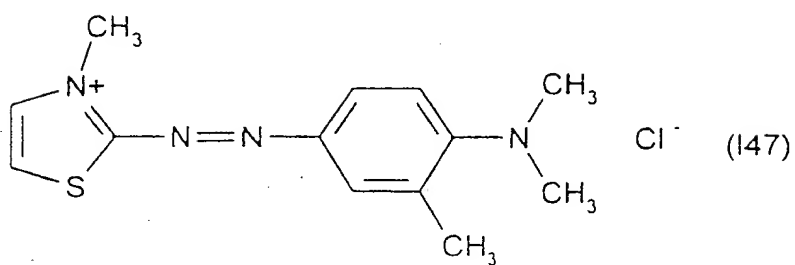
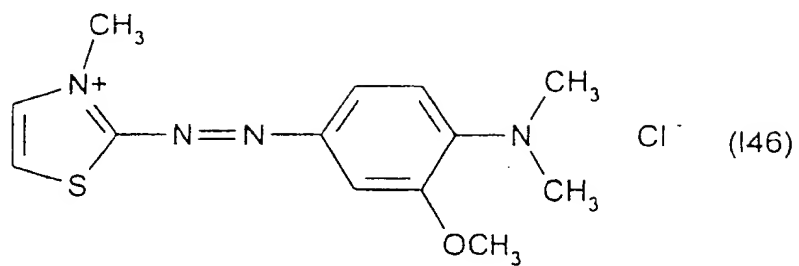


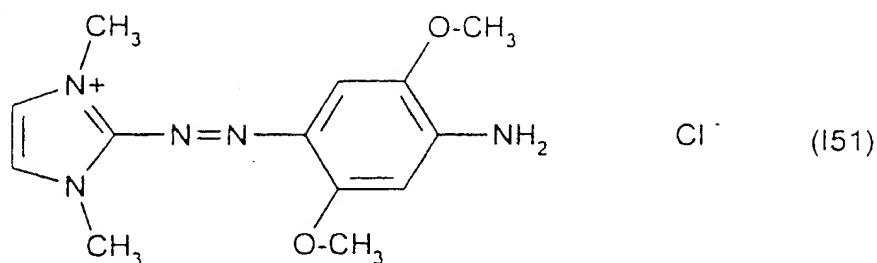
5



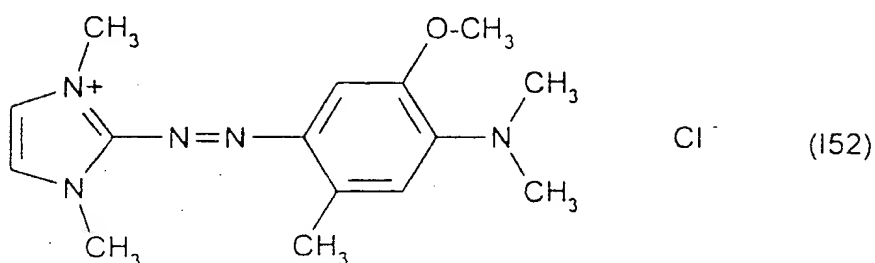
10



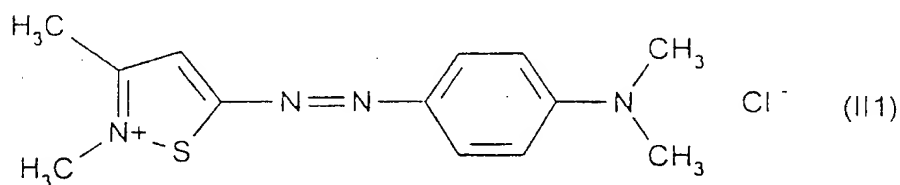




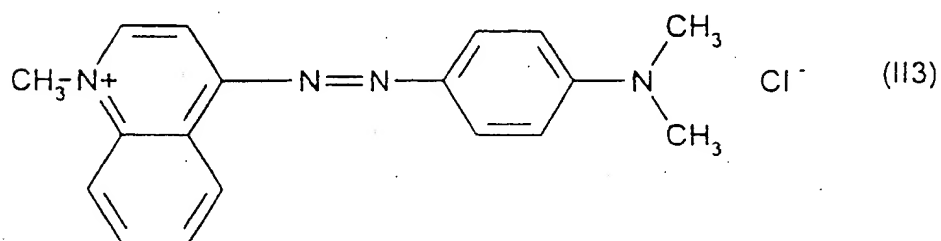
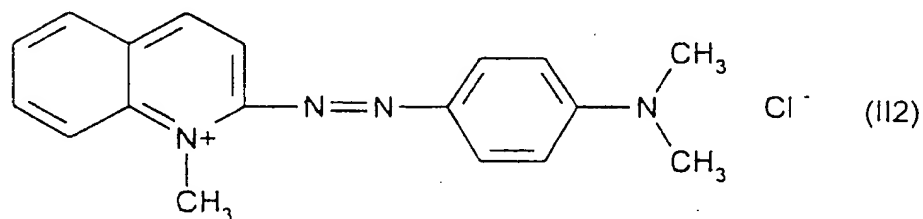
, et

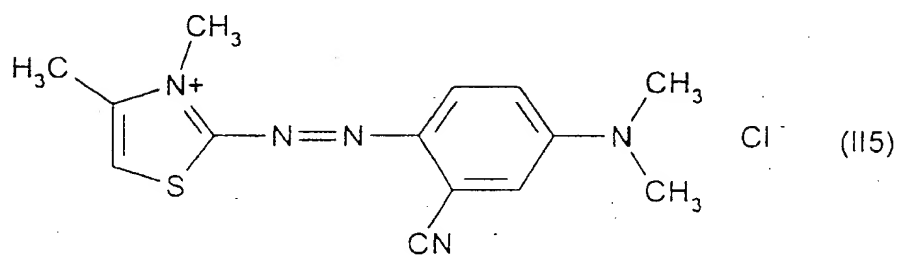
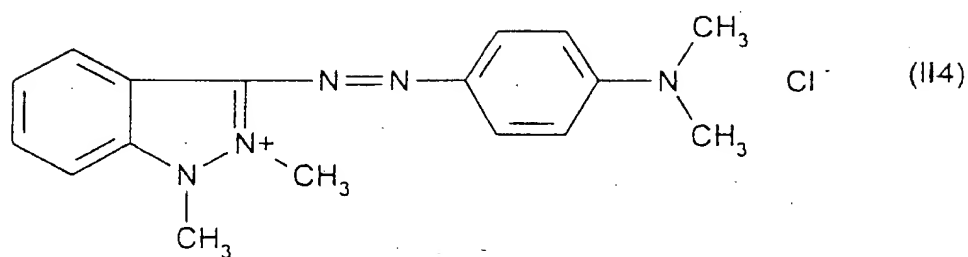


- 5 6. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II12) suivantes :

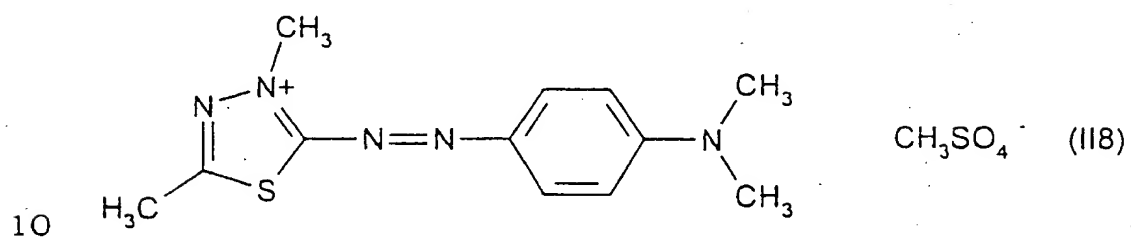
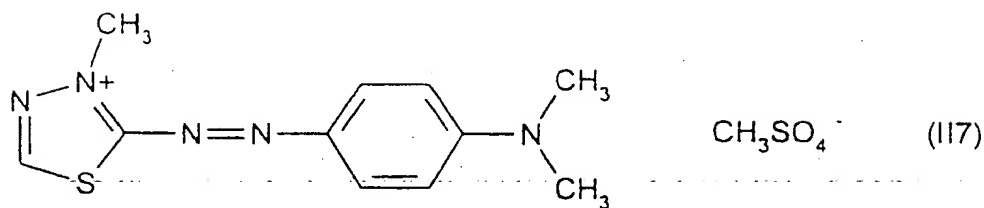
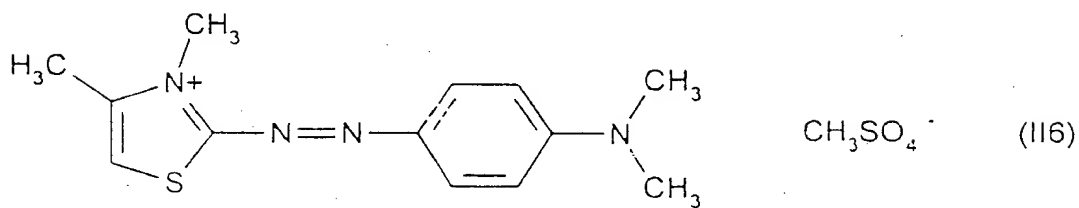


10



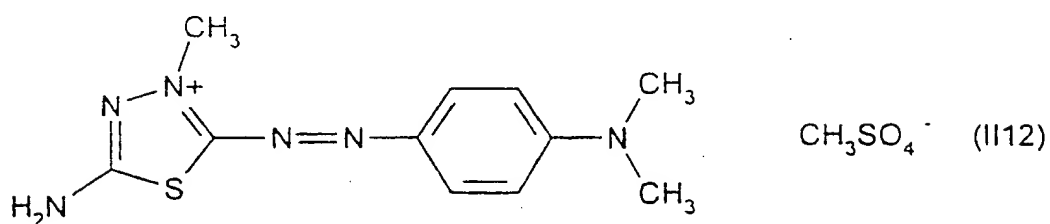
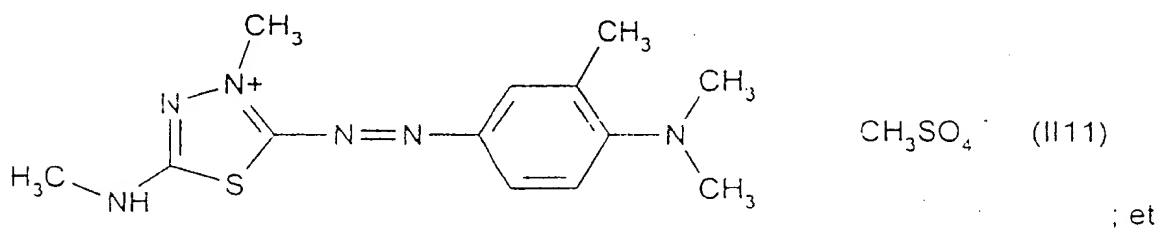
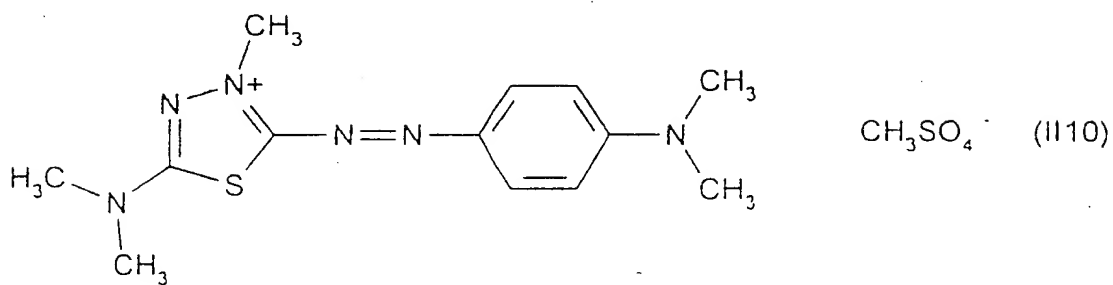
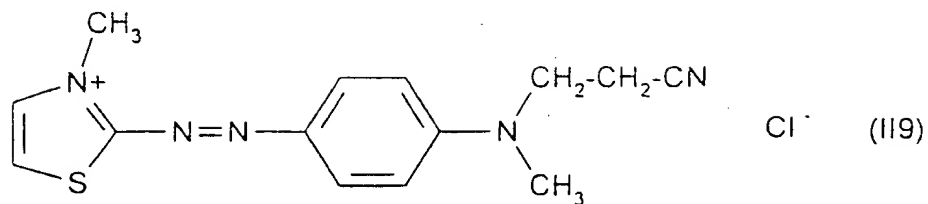


5

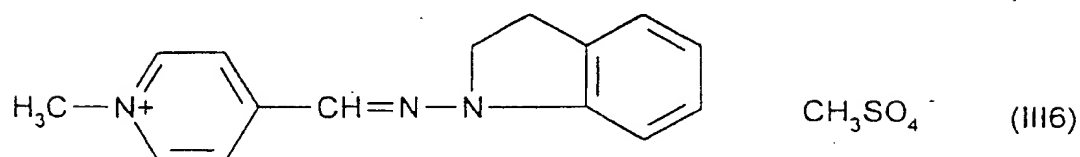
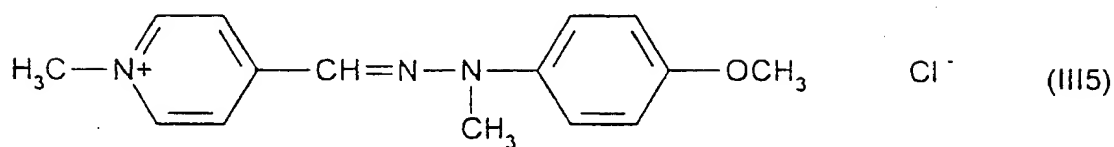
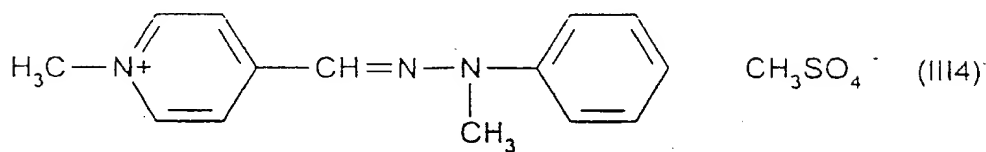
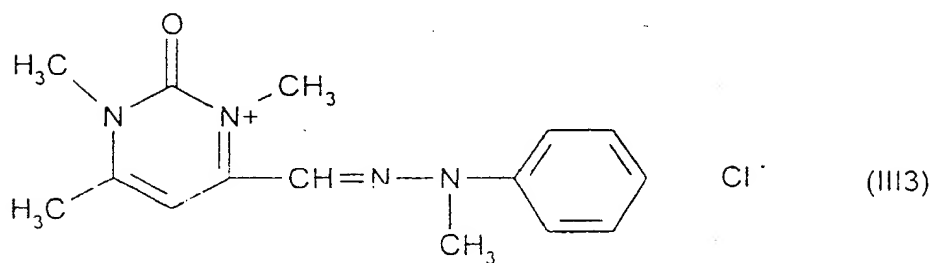
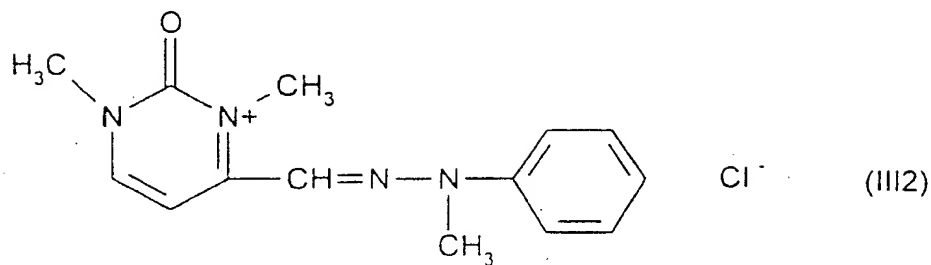
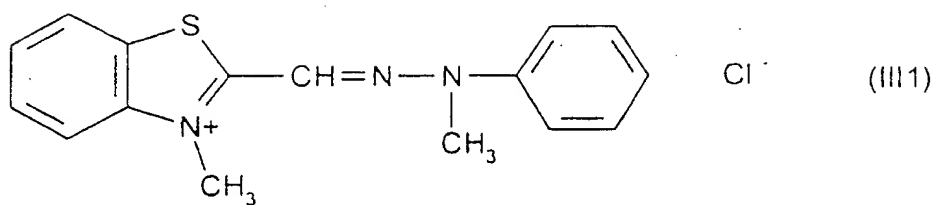


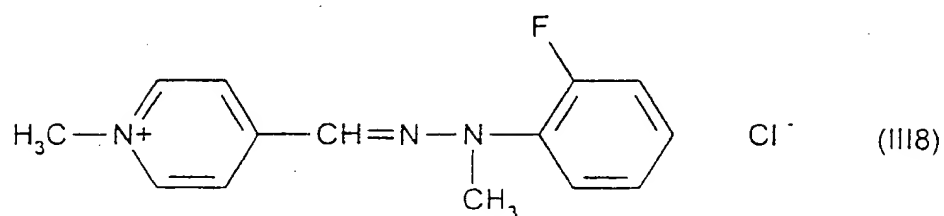
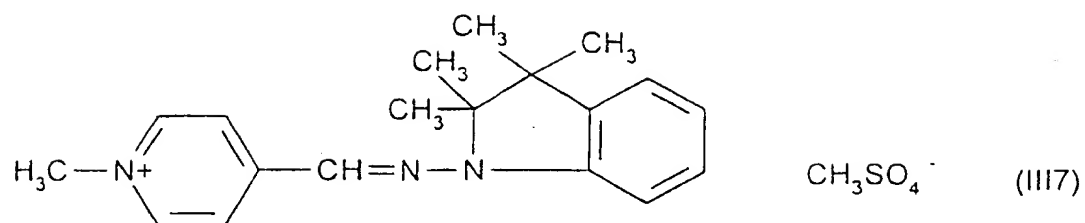
10



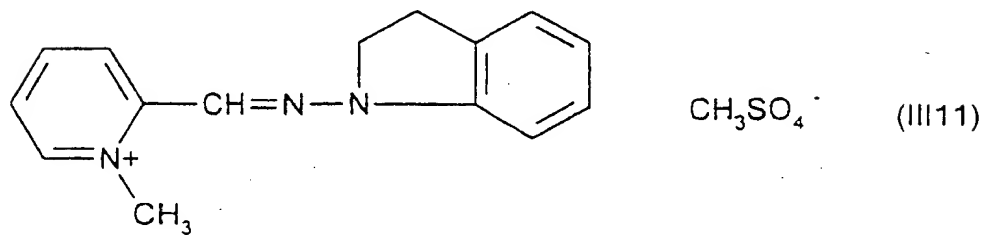
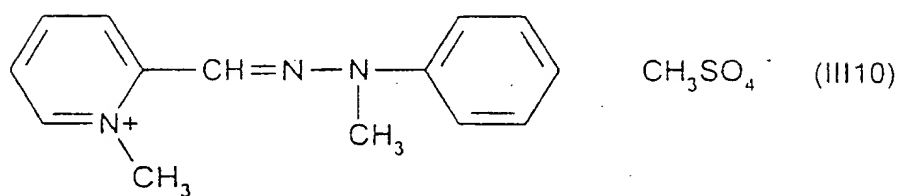
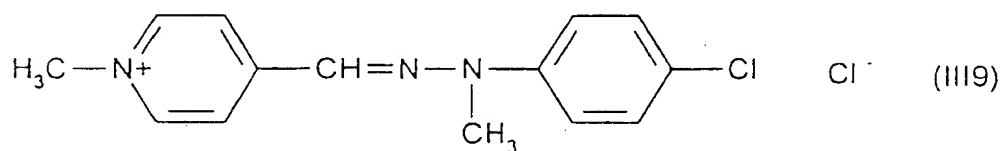


7. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

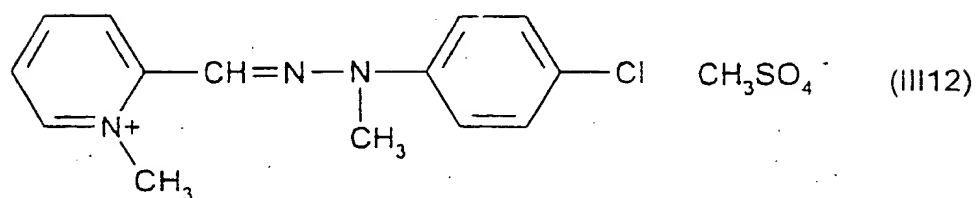


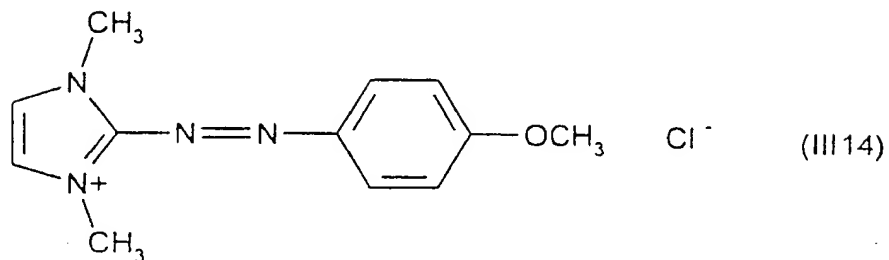
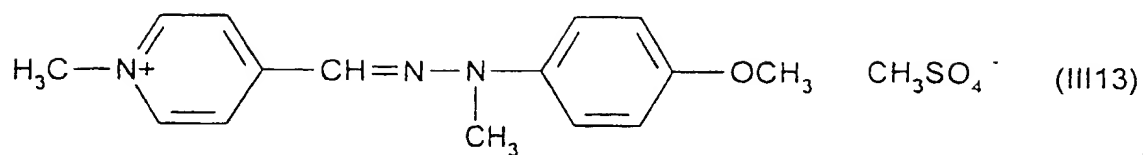


5

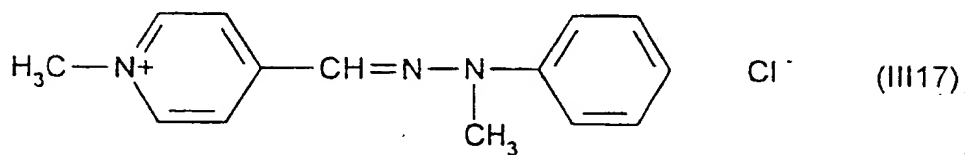
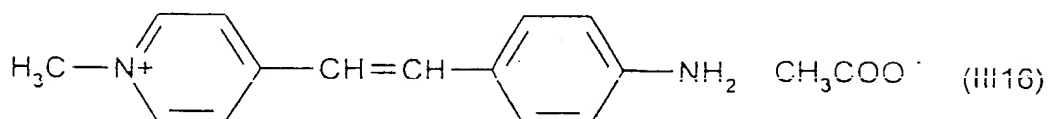
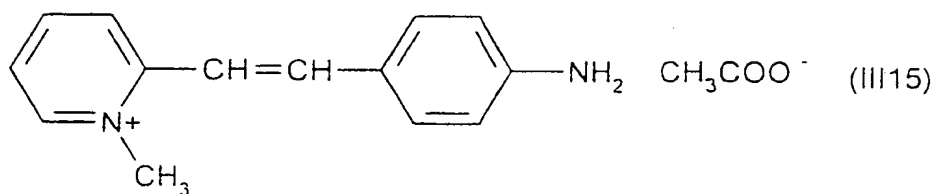


10



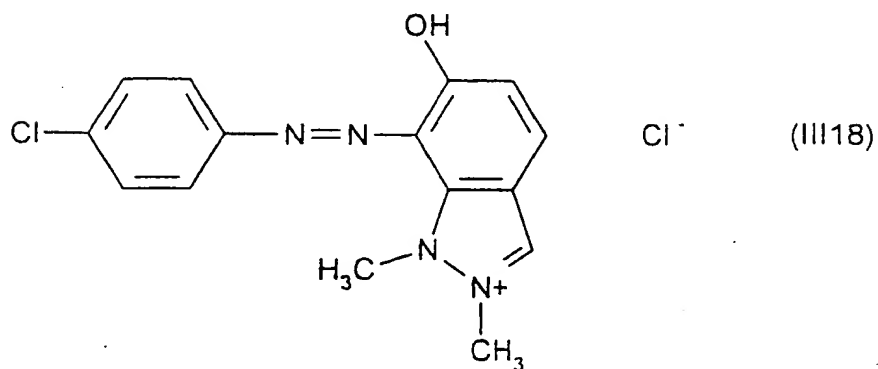


5

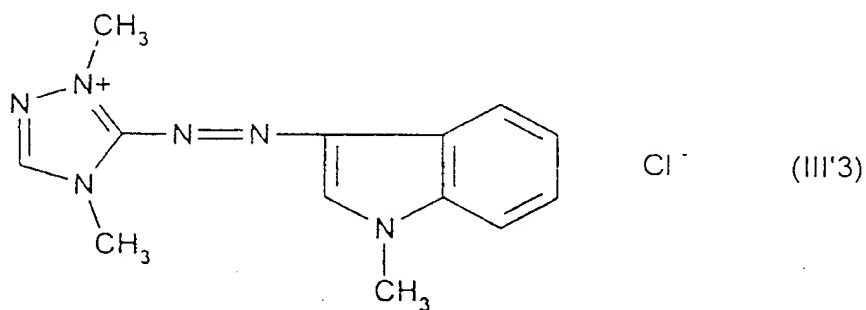
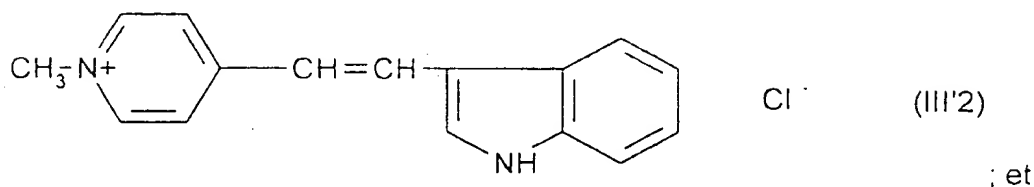
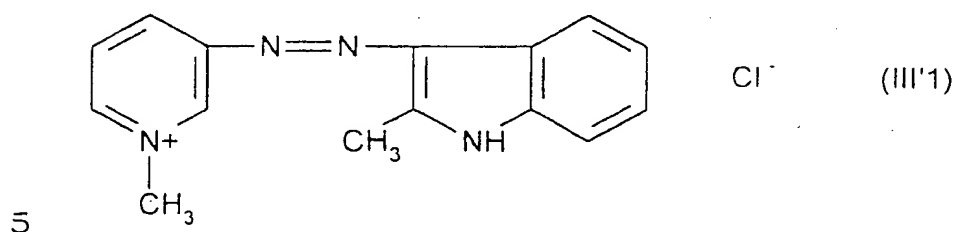


10

; et



8. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III') sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :



10

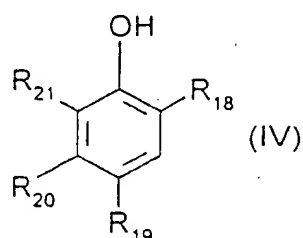
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

15

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques représentent de 0,05 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants auto-oxydables sont choisis parmi les colorants auto-oxydables benzéniques, indoliques ou indoliniques.

- 5 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les colorants auto-oxydables benzéniques sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



10 dans laquelle :

- R<sub>18</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical amino,
- R<sub>19</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyle, amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino,

15 - R<sub>20</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou amino,

- R<sub>21</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical amino ;

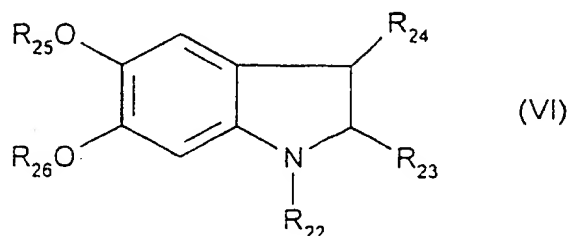
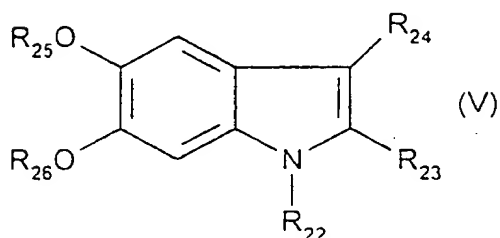
étant entendu qu'au moins deux des radicaux R<sub>19</sub> à R<sub>21</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydroxyle, amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino.

20

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les colorants auto-oxydables benzéniques de formule (IV) sont choisis parmi le 1,2,4-trihydroxybenzène, le 1-méthyl 2,4,5-trihydroxybenzène, le 2,4-diamino 6-méthyl phénol, le 2-amino 4-méthylamino phénol, le 2,5-diamino 4-méthyl phénol, le 2,6-diamino 4-diéthylamino phénol, le 2,6-diamino 1,4-dihydroxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

14. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les colorants auto-oxydables indoliques et indoliniques sont choisis parmi les composés de formules (V) et (VI) suivantes :



dans lesquelles :

- $R_{22}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$  et  $R_{26}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou acyle en  $C_1-C_4$ ,
- 10 -  $R_{23}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical carboxyle.

- 15 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les colorants auto-oxydables de formule (V) sont choisis parmi le 5,6-dihydroxy indole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxy indole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5-acétoxy 6-hydroxy indole, le 5,6-diacétoxy indole, l'acide 5,6-dihydroxy indole 2-carboxylique, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 16. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les colorants auto-oxydables de formule (VI) sont choisis parmi la 5,6-dihydroxy indoline, la 1-méthyl 5,6-dihydroxy indoline, la 1-éthyl 5,6-dihydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 25 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants auto-oxydables représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les colorants auto-oxydables représentent de 0,005 à 8 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs agents oxydants choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes.
- 10 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les enzymes sont choisies parmi les peroxydases et les oxydo-réductases à deux électrons.
- 15 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les oxydo-réductases à deux électrons sont choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.
- 20 22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée par le fait que l'oxydo-réductases à 2 électrons est choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.
- 25 23. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisée par le fait que caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 30 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.



25. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisée par le fait qu'elle renferme un donneur (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons, choisi parmi l'acide urique et ses sels.

5 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation choisies parmi les paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les orthophénylènediamines et les bases hétérocycliques et/ou un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les méta-  
10 phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

20

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 8 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 8 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

25

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 12, 13, 15 à 18, et 26 à 28, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

30

30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

5 31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 5 et 11.

10 32. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

15 33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique, et au moins un colorant auto-oxydable et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi  
20 avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

34. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 33 et un second compartiment renfermant la  
25 composition (B) telle que définie dans la revendication 33.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PO 98/02144

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                  | Relevant to claim No.                |
|----------|---|--------------------------------------|
| X        | US 4 025 301 A (G. LANG) 24 May 1977<br><br>see claims 1-3, 11-13<br>see example Q                  | 1, 2, 4,<br>9-12,<br>17-19,<br>26-32 |
| X        | US 3 985 499 A (G. LANG, A. BUGAUT)<br>12 October 1976<br><br>see claims 1, 2, 6<br>see column 9-14 | 1, 2, 4,<br>9-11, 26,<br>28-32       |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 1998

Date of mailing of the international search report

08/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02144

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4025301                                | A | 24-05-1977          | LU 71015 A                 | 19-08-1976          |
|   |   |                     | BE 833864 A                | 26-03-1976          |
|   |   |                     | CA 1051876 A               | 03-04-1979          |
|   |   |                     | CH 614120 A                | 15-11-1979          |
|   |   |                     | DE 2543100 A               | 15-04-1976          |
|   |   |                     | FR 2285851 A               | 23-04-1976          |
|   |   |                     | GB 1497095 A               | 05-01-1978          |
| -----                                     |   |                     |                            |                     |
| US 3985499                                | A | 12-10-1976          | LU 70835 A                 | 19-08-1976          |
|   |   |                     | BE 784359 A                | 04-12-1972          |
|   |   |                     | CA 1021324 A               | 22-11-1977          |
|   |   |                     | CA 1020463 A               | 08-11-1977          |
|   |   |                     | CH 560539 A                | 15-04-1975          |
|   |   |                     | DE 2227214 A               | 14-12-1972          |
|   |   |                     | FR 2140205 A               | 12-01-1973          |
|   |   |                     | GB 1360562 A               | 17-07-1974          |
|   |   |                     | LU 63287 A                 | 22-01-1973          |
|   |   |                     | US 3869454 A               | 04-03-1975          |
|   |   |                     | US 4151162 A               | 24-04-1979          |
|   |   |                     | LU 64565 A                 | 16-07-1973          |
|   |   |                     | BE 832887 A                | 01-03-1976          |
|   |   |                     | CA 1051875 A               | 03-04-1979          |
|   |   |                     | CH 581997 A                | 30-11-1976          |
|   |   |                     | DE 2538363 A               | 13-05-1976          |
|   |   |                     | FR 2282860 A               | 26-03-1976          |
|   |   |                     | GB 1491930 A               | 16-11-1977          |
| -----                                     |   |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No

PC 98/02144

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                 | no. des revendications visées        |
|-------------|--|--------------------------------------|
| X           | US 4 025 301 A (G. LANG) 24 mai 1977<br><br>voir revendications 1-3, 11-13<br>voir exemple 0                   | 1, 2, 4,<br>9-12,<br>17-19,<br>26-32 |
| X           | US 3 985 499 A (G. LANG, A. BUGAUT)<br>12 octobre 1976<br><br>voir revendications 1, 2, 6<br>voir colonne 9-14 | 1, 2, 4,<br>9-11, 26,<br>28-32       |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No

PCT/FR 98/02144

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 4025301 A                                    | 24-05-1977             | LU 71015 A                              | 19-08-1976             |
|   |                        | BE 833864 A                             | 26-03-1976             |
|   |                        | CA 1051876 A                            | 03-04-1979             |
|   |                        | CH 614120 A                             | 15-11-1979             |
|   |                        | DE 2543100 A                            | 15-04-1976             |
|   |                        | FR 2285851 A                            | 23-04-1976             |
|   |                        | GB 1497095 A                            | 05-01-1978             |
| -----   |                        |   |                        |
| US 3985499 A                                    | 12-10-1976             | LU 70835 A                              | 19-08-1976             |
|   |                        | BE 784359 A                             | 04-12-1972             |
|   |                        | CA 1021324 A                            | 22-11-1977             |
|   |                        | CA 1020463 A                            | 08-11-1977             |
|   |                        | CH 560539 A                             | 15-04-1975             |
|   |                        | DE 2227214 A                            | 14-12-1972             |
|   |                        | FR 2140205 A                            | 12-01-1973             |
|   |                        | GB 1360562 A                            | 17-07-1974             |
|   |                        | LU 63287 A                              | 22-01-1973             |
|   |                        | US 3869454 A                            | 04-03-1975             |
|   |                        | US 4151162 A                            | 24-04-1979             |
|   |                        | LU 64565 A                              | 16-07-1973             |
|   |                        | BE 832887 A                             | 01-03-1976             |
|   |                        | CA 1051875 A                            | 03-04-1979             |
|   |                        | CH 581997 A                             | 30-11-1976             |
|   |                        | DE 2538363 A                            | 13-05-1976             |
|   |                        | FR 2282860 A                            | 26-03-1976             |
|   |                        | GB 1491930 A                            | 16-11-1977             |
| -----   |                        |   |                        |